

500,1789

(2)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

06 JUL 2004

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)

PCT

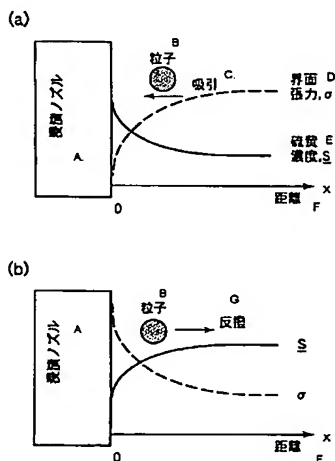
(10) 国際公開番号  
WO 03/064079 A1

- |               |                               |  |
|---------------|-------------------------------|--|
| (51) 国際特許分類:  | B22D 11/10                    | (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本鋼管株式会社 (NKK CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 Tokyo (JP).  |
| (21) 国際出願番号:  | PCT/JP03/00710                |  |
| (22) 国際出願日:   | 2003 年 1 月 27 日 (27.01.2003)  | (72) 発明者; および  |
| (25) 国際出願の言語: | 日本語                           | (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 淡路谷 浩 (AWAJIYA, Yutaka) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 幹雄 (SUZUKI, Mikio) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 圭児 (WATANABE, Keiji) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内 Tokyo (JP). 飯山 真人 (IIYAMA, Makoto) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田 |
| (26) 国際公開の言語: | 日本語                           |  |
| (30) 優先権データ:  |                               |  |
| 特願2002-17925  | 2002 年 1 月 28 日 (28.01.2002)  | JP   |
| 特願2002-98845  | 2002 年 4 月 1 日 (01.04.2002)   | JP   |
| 特願2002-377845 | 2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) | JP   |

[続葉有]

(54) Title: IMMERSION NOZZLE FOR CONTINUOUS CASTING OF STEEL AND CONTINUOUS CASTING METHOD OF STEEL

(54) 発明の名称: 鋼の連続铸造用浸漬ノズルおよび鋼の連続铸造方法



(57) Abstract: An immersion nozzle for continuously casting molten steel being supplied into a cast and composed of at least partially of refractory having desulfurization power. The method for continuously casting molten steel being supplied into a cast employs the immersion nozzle for continuous casting steel.

(57) 要約:

A...IMMERSION NOZZLE  
B...PARTICLE  
C...SUCTION  
D...BOUNDARY TENSION  
E...SULFUR CONCENTRATION  
F...DISTANCE  
G...REPEL

铸型内に溶鋼を供給する連続铸造用浸漬ノズルであって、少なくともその一部分が脱硫能を有する耐火物からなる鋼の連続铸造用浸漬ノズル。前記の鋼の連続铸造用浸漬ノズルを用いて铸型内に溶鋼を供給して連続铸造する鋼の連続铸造方法。

WO 03/064079 A1



区丸の内一丁目1番2号日本鋼管株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 中濱 泰光 (NAKAHAMA, Yasumitsu); 〒210-0855 神奈川県 川崎市 川崎区南渡田町1番1号 日本鋼管株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 鋼の連続铸造用浸漬ノズルおよび鋼の連続铸造方法

### 技術分野

本発明は、鋼の連続铸造の際に铸型内に溶鋼を供給する鋼の連続铸造用浸漬ノズルおよびそれを用いた鋼の連続铸造方法に関し、詳しくは、内壁部への $Al_2O_3$ の付着による溶鋼通流孔の閉塞を防止することのできる鋼の連続铸造用浸漬ノズルおよび鋼の連続铸造方法に関する。

### 背景技術

アルミキルド鋼の製造においては、酸化脱炭精錬された溶鋼が $Al$ により脱酸され、酸化脱炭精錬により増加した溶鋼中の酸素が除去される。この脱酸工程で生成した $Al_2O_3$ 粒子は、溶鋼と $Al_2O_3$ との密度差を利用して溶鋼から浮上分離され除去されるが、数 $10\mu m$ 以下の微小な $Al_2O_3$ 粒子の浮上速度は極めて遅いため、実際のプロセスにおいて、 $Al_2O_3$ を完全に浮上・分離することは極めて困難であり、そのため、アルミキルド溶鋼中には微細な $Al_2O_3$ 粒子が懸濁した状態で残留する。また、溶鋼中酸素を安定して低減させるため、 $Al$ 脱酸後の溶鋼中には $Al$ が溶解して存在しており、この $Al$ が取鍋からタンデッシュへの注入過程やタンデッシュ内において大気と接触して酸化した場合には、新たに $Al_2O_3$ が溶鋼中に生成される。

一方、鋼の連続铸造では、タンディッシュから铸型へと溶鋼を注湯する際に、耐火物製の浸漬ノズルを用いる。この浸漬ノズルに求められる特性としては、高温強度、耐熱衝撃性およびモールドパウダーや溶鋼に対する耐溶損性に優れることであり、そのため、これら特性に優れる $Al_2O_3$ -黒鉛質や $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -黒鉛質の浸漬ノズルが広く用いられている。

しかしながら、 $Al_2O_3$ -黒鉛質や $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -黒鉛質の浸漬ノズルを用いると、溶鋼中に懸濁しているこれらの $Al_2O_3$ が、 $Al_2O_3$ -黒鉛質からなる浸漬ノズルや $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -黒鉛質を通過する際に、浸漬ノズル内壁に付着

・堆積して、浸漬ノズルの閉塞が発生してしまう。

浸漬ノズルが閉塞すると、鑄造作業上及び鑄片品質上で様々な問題が発生する。例えば、鑄片引き抜き速度を低下せざるを得ず、生産性が落ちるのみならず、甚だしい場合には、鑄込み作業そのものの中止を余儀なくされる。また、浸漬ノズル内壁に堆積した $Al_2O_3$ が突然剥離し、大きな $Al_2O_3$ 粒子となって鑄型内に排出され、これが鑄型内の凝固シェルに捕捉された場合には製品欠陥となり、さらには、この部分の凝固が遅れ、鑄型直下に引き抜かれた時点で溶鋼が流出し、ブレイクアウトにつながることもある。このような理由から、アルミキルド鋼を連続鑄造する際における浸漬ノズル内壁での $Al_2O_3$ の付着・堆積機構、およびその防止方法が従来から研究されてきた。

従来考えられている $Al_2O_3$ 付着機構として、①：溶鋼中に懸濁している $Al_2O_3$ が浸漬ノズル内壁に衝突して堆積する、②：浸漬ノズルを通過する溶鋼の温度が下がり、そのために溶鋼中の $Al$ および酸素の溶解度が低下し、 $Al_2O_3$ が晶出して内壁に付着する、③：浸漬ノズル中の $SiO_2$ と黒鉛とが反応して $SiO$ となり、これが溶鋼中の $Al$ と反応して $Al_2O_3$ が浸漬ノズル内壁で生成し、浸漬ノズルの内壁を覆い、その上に溶鋼中に懸濁していた微細な $Al_2O_3$ 粒子が衝突して堆積する等が提言されている。

そして、これらの付着・堆積機構に基づき、①：浸漬ノズル内壁に $Ar$ を吹き込んで浸漬ノズル内壁と溶鋼との間にガス膜をつくり、 $Al_2O_3$ が壁に接触しないようにする（例えば特開平4-28463号公報参照）、②：浸漬ノズル内壁側の溶鋼温度が下がらないようにするため、浸漬ノズルの一部を導電性セラミックスで形成し、当該部分を浸漬ノズルの外部から高周波加熱する、または、浸漬ノズルの壁からの伝熱量を下げるために2層にする、もしくは断熱層を浸漬ノズル肉厚の間に設置する（例えば特開平1-205858号公報参照）、③：酸素源となる $SiO_2$ の添加量を少なくした材質の浸漬ノズルを用い、 $Al_2O_3$ の生成を抑える（例えば特開平4-94850号公報参照）等の $Al_2O_3$ 付着防止対策が提言されている。また、浸漬ノズル内壁に付着した $Al_2O_3$ を除去する対策として、④：浸漬ノズル材質に $Al_2O_3$ と化合して低融点化合物をつくる成分を含有させ、浸漬ノズル内壁に付着した $Al_2O_3$ を低融点化合物として流出させる（例

えば特開平1-122644号公報参照)といった対策が提言されている。

しかしながら、上記の各対策には以下の問題点がある。すなわち、上記①の対策では、浸漬ノズル内に吹き込んだArガスの一部は鑄型内の溶鋼表面から放散できずに凝固シェルに捕捉される。Arガスが捕捉されて生成した気孔(ピンホール)中には介在物が同時に見つかることが多く、これが製品欠陥になる。また、鑄片表層部に捕捉された場合には、気孔内面が連続鑄造機内や圧延前の加熱炉内で酸化され、これがスケールオフされずに製品欠陥となる場合もある。

このようなAr気泡によるピンホールの問題を解決するためには、溶鋼中にCaを添加し、介在物の組成をアルミナからカルシウム-アルミネートに変化させることによって、介在物の形態を固体から液体に変化させ、これによって浸漬ノズルの内壁に介在物が付着、堆積することを防止している。この鑄造方法ではArガスを吹き込まなくても $Al_2O_3$ の付着が発生せず鑄造が可能である。しかし、この方法では、介在物が液体となるため溶鋼から分離しにくくなり、溶鋼とともに鑄型へ流出し、結果的に介在物の多い鑄片となり、清浄性が劣化するという問題がある。

上記②の対策では、浸漬ノズル内壁での鋼の凝固を防ぐ効果はあるが、 $Al_2O_3$ 付着を防止する効果は少ない。このことは、溶鋼中に浸漬しているノズル内壁部分でも $Al_2O_3$ の付着・堆積が多いことから理解できる。

上記③の対策では、浸漬ノズル材質中の $SiO_2$ が低下するため、浸漬ノズルの耐熱衝撃性が劣化する。通常、浸漬ノズルは予熱した後に使用される。それは耐火物が熱衝撃に弱く割れるためである。 $SiO_2$ は耐熱衝撃性を向上させる効果が極めて高く、 $SiO_2$ の含有量を下げることにより、鑄造開始時の溶鋼の通過直後、浸漬ノズルに割れの発生する頻度が非常に高くなる。

また、上記④の対策では、例えばCaOを浸漬ノズルの構成材料として添加することにより、CaOと $Al_2O_3$ とを化合させて低融点化合物を生成させ、この低融点化合物を溶鋼と一緒に鑄型内へ注入して、浸漬ノズル内壁の $Al_2O_3$ 付着を防止することはできるが、介在物の原因となる低融点化合物を鑄型内へ流出させるため、鑄片の清浄性が劣化するという問題点がある。さらに、浸漬ノズルの内壁が損耗していくので、長時間の鑄造には適していない。

このように従来の  $Al_2O_3$  付着防止対策は、浸漬ノズルの閉塞は防止可能であっても鋳片中の介在物を増加させたり、または操業の安定性を阻害したりするものであり、操業面および鋳片品質面の全ての面で満足する  $Al_2O_3$  付着防止対策は、未だ確立されていないのが実状である。

### 発明の開示

本発明は、溶鋼の連続鋳造の際に、鋳片の清浄性を損なうことなくかつ連続鋳造操業の安定性を阻害することなく、溶鋼中の  $Al_2O_3$  による閉塞を防止することができる鋼の連続鋳造用浸漬ノズルおよび鋼の連続鋳造方法を提供することを目的とする。

まず、本発明の第1の観点について説明する。

本発明者等は、 $Al_2O_3$  粒子の浸漬ノズル内壁表面への付着・堆積機構を解明するために、 $Al_2O_3$ -黒鉛質の耐火物材料で作製した耐火物棒をアルミキルド溶鋼中に浸漬させ、 $Al_2O_3$  付着試験を行った。

そして、付着・堆積に及ぼす溶鋼中の S 濃度の影響を調べた結果、以下の事実を見出した。すなわち、①：溶鋼中の S 濃度が高くなるほど、 $Al_2O_3$  付着厚みが厚くなる、②：溶鋼中 S 濃度を 0.002 mass% 以下にすると、 $Al_2O_3$  の付着現象は起こらない、③：S と同じように、表面活性元素である Se や Te を溶鋼中に添加すると、①や②の現象が生じる。

これらの結果から、 $Al_2O_3$  の付着機構を次のように考えた。すなわち、表面活性元素である S 原子は、浸漬ノズルの内壁面と溶鋼との界面に集積する性質があるため、溶鋼の S 濃度はノズル内壁面側で高く、壁面から離れるにしたがって低くなるという濃度分布を形成する。この場合に、図1の(a)のようにノズル内壁面を0として、内壁面から離れる方向を“正”とすると、濃度勾配は“負”の値を示す。このような S の濃度勾配を持つ濃度境界層中に  $Al_2O_3$  粒子が侵入した場合、 $Al_2O_3$  粒子のノズル内壁面側の S 濃度は高く、反対側の S 濃度は低くなる。一方、 $Al_2O_3$  と溶鋼との間の界面張力は S 濃度に著しく依存することが知られており、S 濃度が高くなるほど界面張力は小さくなる。そのため、図1の(a)に示すように、 $Al_2O_3$  粒子のノズル内壁面に近い側で界面張力が小さ

く、ノズル内壁面から遠い側で界面張力が大きくなる。この界面張力の差によって、 $Al_2O_3$ 粒子はノズル内壁表面側に吸引され、内壁表面に堆積していく。

この場合、溶鋼中のS濃度が高くなると、ノズル内壁面と溶鋼との界面のS濃度が高くなるとともに濃度境界層の厚みが広がるので、 $Al_2O_3$ 粒子は濃度境界層に侵入しやすくなり、かつノズル内壁面側への吸引力も大きくなるため、 $Al_2O_3$ 付着量が増大する。一方、溶鋼中S濃度を極端に低下させると、界面のS濃度が低下し、濃度境界層厚みも薄くなるので、 $Al_2O_3$ 粒子は濃度境界層に侵入し難くなり、かつノズル内壁面側への吸引力も小さくなるため、 $Al_2O_3$ 付着が起こり難くなる。

$Al_2O_3$ 付着機構をこのように考えた場合、図1の(b)に示すように、ノズル内壁面部分の溶鋼中S濃度を内壁から離れた溶鋼内部のS濃度よりも低下させると、界面張力による吸引力は逆に反撥力に変わり、 $Al_2O_3$ 粒子はノズル内壁から反撥するように離れていくことになる。

そこで、ノズル内壁面部分の溶鋼のS濃度を低下させて図1の(b)に示すような“正”のS濃度勾配を形成する手段について検討した結果、浸漬ノズルを構成する耐火物の少なくとも一部が脱硫能を有していればよいことに想到した。つまり、浸漬ノズルを構成する耐火物が脱硫能を有していれば、ノズル内壁面近傍の溶鋼がその脱硫能を有する耐火物によって脱硫され、その部分のS濃度が低下し、図1の(b)に示すような“正”のS濃度勾配を形成することができる。

このことを具体的な実験で確認した。実験は、 $Al_2O_3$ -黒鉛質耐火物材料からなる浸漬ノズルを丸棒に加工し、この丸棒の軸心にシリンダー状に孔加工し、その孔の中に、MgO粉末と該MgOを還元するための金属を配合した、還元剤としての金属粉末は、たとえば、Al、Ti、Zr、Ca、Ceの中から1種を選択し、さらに炭素粉末とを混合した。これを耐火物試験片に加工したシリンダー状孔に充填した。この試験片を、減圧可能なチャンバー内で溶解したアルミキルド溶鋼に浸漬させ、チャンバー内を大気圧以下に減圧（約0.7気圧）して $Al_2O_3$ 付着試験を行った。金属および炭素粉末が充填された孔の中は大気圧に保持した。試験片内部では、MgO粉末と金属とが反応して、金属Mgが生成し、Mgはガス化する。孔内部の圧力とチャンバー内との圧力の差によって、Mgガ

ス試験片の壁を透過して試験片表面にわずかずつ排出してくる。この試験では、試験片表面には $Al_2O_3$ 粒子が全く付着しないことを確認した。また、試験片表面には、 $MgS$ が生成していたことも確認した。これらの結果から、試験片を透過した、 $Mg$ ガスと溶鋼中の $S$ とが反応して試験片表面部分の溶鋼が脱硫されることによりその部分の $S$ 濃度が低下し、“正”の $S$ 濃度勾配が形成され、その結果、試験片表面に $Al_2O_3$ 粒子が付着しなくなることが導かれる。つまり、浸漬ノズルを構成する耐火物が脱硫能を有することにより、ノズル内壁面部分の溶鋼がその脱硫能を有する耐火物によって脱硫され、その部分の $S$ 濃度が低下して $Al_2O_3$ 粒子はノズル内壁から反撥するという上記メカニズムの妥当性が確認された。

本発明の第1の観点は以上のような本発明者らの知見に基づいてなされたものであり、鑄型内に溶鋼を供給する連続鑄造用浸漬ノズルであって、少なくともその一部分が脱硫能を有する耐火物からなることを特徴とする、鋼の連続鑄造用浸漬ノズルを提供する。

また、本発明の第2の観点は、鑄型内に溶鋼を供給する連続鑄造用浸漬ノズルであって、アルカリ土類金属を含む酸化物を含有する耐火物材料に、前記酸化物を還元する成分を配合した耐火物で少なくともその一部分が構成されることを特徴とする鋼の連続鑄造用浸漬ノズルを提供する。このような耐火物を用いることにより、浸漬ノズルの内壁への $Al_2O_3$ 付着を有効に防止することができる。このような浸漬ノズルの内壁への $Al_2O_3$ 付着防止のメカニズムについては他にも考えられるが、前記耐火物中のアルカリ土類金属を含む酸化物が上記還元成分により還元されてアルカリ土類金属が生成し、このアルカリ土類金属と溶鋼中の $S$ とが反応して溶鋼が脱硫され、上述のようなメカニズムで $Al_2O_3$ 粒子が付着しなくなるものと考えることができる。

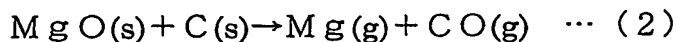
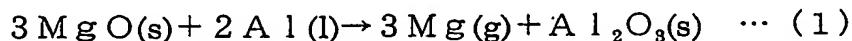
前記アルカリ土類金属を含む酸化物は $MgO$ を主体とし、前記酸化物を還元する成分は、金属 $Al$ 、金属 $Ti$ 、金属 $Zr$ 、金属 $Ca$ 、金属 $Fe$ からなる群から選択された1種または2種以上であることが好ましい。また、前記耐火物は、さらに炭素を配合してもよい。炭素を含有することにより、耐火物中の金属 $Al$ 、金属 $Ti$ 、金属 $Zr$ 、金属 $Ca$ の浸漬ノズル予熱中における酸化を防



止し、MgOの還元効率を高めることができる。

本発明の第3の観点では、鑄型内に溶鋼を供給する連続鑄造用浸漬ノズルであって、上記耐火物の典型例である、MgOを含有する耐火物材料に、金属Alを配合した耐火物でその少なくとも一部分が構成されることを特徴とする鋼の浸漬ノズルを提供する。この場合に、このような耐火物としては、さらに炭素を配合したものであってもよい。この場合も同様に浸漬ノズルの内壁へのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>付着を有効に防止することができ、そのメカニズムとして他のものも考えらるが、以下知見に基づいた以下の具体的メカニズムを挙げることができる。

MgOを含有する耐火物材料に、金属Alを配合した耐火物を浸漬ノズルの少なくとも一部に用いた場合には、浸漬ノズルの溶鋼通流孔を流下する溶鋼により、浸漬ノズルが1200～1600℃程度まで加熱され（その内壁面は1500℃前後、その外壁面は900～1200℃程度、鑄型内の溶鋼中に浸漬している部分は1540℃程度）、浸漬ノズル内に存在するMgOと金属Al、またはこれらと炭素とが加熱されて、MgOと金属Alとで下記に示す（1）式に示す反応が生じ、炭素が含まれている場合には、（1）式および（2）式に示す反応が生じ、いずれの場合にも上記耐火物内にMgガスが生成される。



上記（1）式の反応は、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caによっても金属Alと同様に起こる。ここで、炭素は（2）式に示す反応の他に、浸漬ノズルの予熱中におけるこれら金属の酸化を防止する役割も果たしている。

後述するように、高速度で溶鋼が流下している浸漬ノズルの溶鋼通流孔内部は減圧され、大気圧よりも低くなり、また、浸漬ノズルを構成する耐火物材料が通常10数%から20数%の気孔率を有していることも相俟って、浸漬ノズルの耐火物内で発生したMgガスは浸漬ノズル側壁を拡散して、浸漬ノズル内壁面に到達する。

浸漬ノズルの内壁面側には溶鋼が存在しており、MgはSとの親和力が強く、Mgガスは浸漬ノズル内壁面と溶鋼との境界層に存在するSと反応してMgSを生成し、その部分の溶鋼のS濃度は低くなる。浸漬ノズル内壁近傍の溶鋼中S濃

度の濃度勾配は、浸漬ノズル側が低く、溶鋼側が高い濃度勾配となる。その結果、浸漬ノズル内壁面と溶鋼との境界層に存在する  $Al_2O_3$  粒子においては、浸漬ノズル側と溶鋼側とで溶鋼との界面張力に差が生じ、この界面張力の差に基づき  $Al_2O_3$  粒子は浸漬ノズル内壁面から反撥するように離れていく。この効果によって浸漬ノズルの内壁面には  $Al_2O_3$  が付着せず、 $Al_2O_3$  によるノズル閉塞が防止される。上記  $MgS$  を生成する反応は脱硫反応と見ることもできるから、浸漬ノズル内壁近傍に存在している溶鋼が浸漬ノズルを構成する上記耐火物により脱硫されると見ることもできる。すなわち、 $MgO$  を含有する耐火物材料に、金属  $Al$  等を配合した耐火物は、その組成の耐火物が脱硫能を有している結果、 $Al_2O_3$  の付着を防止することができると思えることもできる。

$MgO$  および金属  $Al$ 、またはこれらと  $Al$  を含む耐火物が配置されない通常の浸漬ノズルの場合には、浸漬ノズルの溶鋼通流孔内が減圧されることにより、大気が浸漬ノズル側壁を透過して溶鋼を酸化し、 $Al_2O_3$  が生成して  $Al_2O_3$  付着の原因となるが、本発明に係る浸漬ノズルでは浸漬ノズル内部で発生する  $Mg$  ガスが大気の透過を妨げるので、この作用によっても  $Al_2O_3$  付着が防止される。

この場合、上記耐火物中の  $MgO$  の配合比率は、5～75mass%とすることが好ましい。 $MgO$  の配合比率が5mass%未満では、前述したような  $Mg$  ガスによる付着防止効果が得られ難いためであり、一方、75mass%を超えて配合した場合には、連続铸造用浸漬ノズルとして必要な耐熱衝撃性等が低下してしまうためである。

上記耐火物中の金属  $Al$ 、金属  $Ti$ 、金属  $Zr$ 、金属  $Ce$ 、金属  $Ca$  の1種または2種以上の配合比率は、15mass%以下であることが好ましい。これらが15mass%を超えて配合された場合にも  $Al_2O_3$  付着防止効果は得られるが、15mass%以下の配合で得られる付着防止効果を超えるものではなく、特に金属  $Ti$ 、金属  $Zr$ 、金属  $Ce$ 、金属  $Ca$  は高価であるため、コスト増を招き好ましくない。

特に、上記耐火物を、 $MgO$  を含有する耐火物材料に、金属  $Al$  を配合してなるものとする場合には、耐火物中の  $MgO$  の配合比率が5～75mass%であり、金属  $Al$  の配合比率が1～15mass%であることが好ましい。金属  $Al$

の配合比率は2～15mass%であることがさらに好ましく、5～10mass%であることが一層好ましい。

また、耐火物に炭素を配合する場合には、その配合比率は40mass%以下とすることが好ましい。炭素の配合比率が40mass%を超えた場合には、連続铸造用浸漬ノズルとして必要な耐熱衝撃性等が低下してしまうためである。

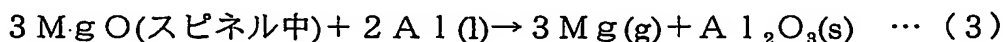
上記耐火物を構成する耐火物材料は、MgOの他にCaOを配合させることが好ましい。上記耐火物が脱硫能を有する場合には、CaOを配合することにより脱硫効果が大きくなる。Mgガスと溶鋼中Sとの反応で生成するMgSは、Mgガスの供給量が減少すると逆反応が生じてMgガスとSに戻る場合がある。逆反応が生じてノズル内壁表面部分に存在する溶鋼中のS濃度が上昇すると、S濃度勾配が“負”になり、 $Al_2O_3$ 粒子がノズル内壁側に吸引され、 $Al_2O_3$ 粒子の付着・堆積が生じるようになる。この現象が生じることを回避するためにはCaOの存在が有効である。すなわち、CaOが存在すると、MgSの分解によって生成したS原子はCaOに溶解し固定されるので、S濃度勾配が“負”になることを防止することができる。このように、CaOが存在すると脱硫効果が高まる。上記耐火物中のCaOの配合量は5mass%以下であることが好ましい。5mass%を超えると耐火物中への吸湿が大きくなり好ましくない。また、上記耐火物中のCaOの配合量が0.5mass%未満であると脱硫効果を促進する効果が小さいため、0.5mass%以上が好ましい。

また、上記耐火物材料に $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ の1種または2種以上を含有させてもよい。これらを含有させることで、上記耐火物の高温強度や耐熱衝撃性を向上させることができる。なお、CaOも適量配合することにより、上記効果に加えてこのような効果を奏することができる。

本発明の第4の観点は、 casting 型内に溶鋼を供給する連続铸造用浸漬ノズルであって、スピネル(MgO・ $Al_2O_3$ )を含有する耐火物材料に、金属Al、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caからなる群から選択された1種または2種以上を配合した耐火物で少なくともその一部分が構成されることを特徴とする鋼の連続铸造用浸漬ノズルを提供する。

スピネル(MgO・ $Al_2O_3$ )を含有する耐火物材料に、金属Alを添加して

なる耐火物を浸漬ノズルの少なくとも一部に用いた場合には、浸漬ノズルの溶鋼通流孔を流下する溶鋼により、浸漬ノズルが1200～1600℃程度まで加熱され（その内壁面は1500℃前後、その外壁面は900～1200℃程度、鑄型内の溶鋼中に浸漬している部分は1540℃程度）た際に、浸漬ノズル内に存在するスピネル（ $MgO \cdot Al_2O_3$ ）と金属Alとが加熱される。そして、加熱されたスピネル中のMgOと金属Alとの間で下記に示す（3）式に示す反応が生じ、上記耐火物内にMgガスが生成される。この（3）式は基本的に上記（1）式と同じである。



上記（3）式に示すMgOの還元反応は、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caによっても金属Alと同様に起こる。

この場合にも第3の観点と同様、上記反応により耐火物内で生成したMgガスが浸漬ノズル側壁を拡散して、浸漬ノズル内壁面と溶鋼との境界層に存在するSと反応してMgSを生成し、同様のメカニズムによって $Al_2O_3$ の付着が防止される。上述したようにMgSを生成する反応は脱硫反応と見ることもできるから、浸漬ノズル内壁近傍に存在している溶鋼が浸漬ノズルを構成する上記耐火物により脱硫されると見ることもでき、このスピネル（ $MgO \cdot Al_2O_3$ ）を含有する耐火物材料に、金属Al等を配合した耐火物についても、それが脱硫能を有している結果、 $Al_2O_3$ の付着を防止することができると考えることができる。

この場合、このような耐火物中のスピネルの配合比率は、20～99mass%とすることが好ましい。スピネルの配合比率が20mass%未満では、前述したようなMgガスによる付着防止効果が得られ難く、一方、99mass%を超えて配合した場合には、上記（3）式の反応に必要な他の元素を配合できなくなるためである。

また、このようなスピネルを含有した耐火物中の金属Al、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caの1種または2種以上の配合比率は、15mass%以下であることが好ましい。その配合量が15mass%を超えた場合であっても $Al_2O_3$ 付着防止効果は得られるが、15mass%以下の配合で得られる付着防止効果を超えるものではなく、また、特に、金属Ti、金属Zr、金属Ce、

金属Caは高価であるため、コスト増を招き好ましくない。

このような耐火物に炭素を加えることが好ましい。これにより、耐火物中の金属Al、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caの浸漬ノズル予熱中における酸化を防止し、MgOの還元効率を高めることができる。この場合、炭素の配合比率は40mass%以下が好ましい。40mass%を超える配合比率で炭素を配合した場合には、連続铸造用浸漬ノズルとして必要な耐スポーリング性等が低下してしまうためである。

上記耐火物を構成する耐火物材料は、スピネルの他に、上記第3の観点と同様、CaOを配合させることにより脱硫効果が大きくなる。上記耐火物中のCaOの配合量は5mass%以下であることが好ましい。5mass%を超えると耐火物中への吸湿が大きくなり好ましくない。また、上記耐火物中のCaOの配合量が0.5mass%未満であると脱硫効果を促進する効果が小さいため、0.5mass%以上が好ましい。

このようなスピネルを含有する耐火物は、耐火物材料としてスピネルの他に、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>の1種または2種以上を含有させてもよい。これらを含有させることで、含スピネル耐火物材料の高温強度や耐スポーリング性を向上させることができる。

以上の本発明の第1～第4の観点に係る浸漬ノズルは、以上のような耐火物でその全体が構成されていてもよいが、その一部が以上のような耐火物であってもよい。例えば、浸漬ノズルの溶鋼通流孔の周囲部分の全周に亘ってこのような耐火物で構成してもよい。この場合には、後述する図4のように浸漬ノズルの高さ方向の全部にこのような耐火物を設けてもよいし、高さ方向の一部であってもよい。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の付着防止効果をより確実なものとするためには、溶鋼通流孔を含む内側部で溶鋼が充満する部位、具体的には浸漬ノズルを溶鋼に浸漬した際の溶鋼湯面レベル以下の部位の全周に亘って（溶鋼吐出孔の周囲部分も含む）以上のような耐火物を配置することが好ましい。さらに、以上のような耐火物を支持用の耐火物で支持する構成としてもよい。これにより、上記耐火物が強度的に多少劣るものであっても、浸漬ノズルとして使用することが可能となる。具体的には、上述のように、浸漬ノズルの溶鋼通流孔の周囲部分の全周に亘って、ま

たは浸漬ノズルの溶鋼通流孔を含む内側部で溶鋼が充満する部位の全周に亘って以上のような耐火物を配置し、その外側を支持用耐火物として通常の浸漬ノズルの耐火物で構成することが好ましい。これにより、 $Al_2O_3$ の付着防止効果を発揮するのみならず、浸漬ノズルの強度が向上し、浸漬ノズルのハンドリングや使用可能時間を従来の浸漬ノズルと同等にすることができる。

次に、本発明の第5の観点について説明する。

上述したように、図1の(b)に示すように、ノズル内壁面部分の溶鋼中S濃度を内壁から離れた溶鋼内部のS濃度よりも低下させるという“正”のS濃度勾配をつけると、界面張力による吸引力は逆に反撥力に変わり、 $Al_2O_3$ 粒子はノズル内壁から反撥するように離れていくことになるが、このような状態を実現するためには、ノズル内壁表面から脱硫能を有するガスを吐出することも有効であることを見出した。つまり、ノズル内壁表面から脱硫能を有するガスを吐出すれば、ノズル内壁面部分の溶鋼がそのガスによって脱硫され、その部分のS濃度が低下し、図1の(b)に示すような状態を形成することができる。

このことを具体的な実験で確認した。ここでは、Mgガス、Caガス、Mnガス、Ceガス等のSと親和力の強いガスを浸漬ノズル内壁表面から放出させ、Sと反応させて、溶鋼中のSを固定化することによってノズル内壁近傍からSを除去する試験を試みた。試験は、 $Al_2O_3$ -黒鉛質耐火物材料からなる浸漬ノズルを丸棒に加工し、この丸棒の軸心にシリンダー状に孔加工し、その孔の中に、金属Mg、金属Ca、金属Mn、金属Ceのなかから選択した1種と炭素粉末とが混合・充填された試験片を、減圧可能なチャンバー内で溶解したアルミキルド溶鋼に浸漬させ、チャンバー内を大気圧以下に減圧（約0.7気圧）して $Al_2O_3$ 付着試験を行った。金属および炭素粉末が充填された孔の中の圧力はチャンバー外部に繋いで大気圧に保持しており、試験片内部では、溶鋼の熱により金属Mg、金属Ca、金属Ceはガス化し、それぞれ、Mgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスとなり、孔内部の圧力とチャンバー内との圧力の差によって、Mgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスは試験片を透過して試験片表面から溶鋼中に放出される。この試験では、試験片表面には $Al_2O_3$ 粒子が全く付着しないことを確認した。また、試験片表面には、MgS、CaS、MnSおよびCeSが生成し

ていたことも確認した。これらの結果から、試験片を透過したSと親和力の強い上記ガスと溶鋼中のSとが反応して試験片表面部分の溶鋼が脱硫されることによりその部分のS濃度が低下し、“正”のS濃度勾配が形成され、その結果、試験片表面に $Al_2O_3$ 粒子が付着しなくなることが導かれる。つまり、浸漬ノズルから脱硫能を有するガスを吐出することにより、ノズル内壁面部分の溶鋼がその脱硫能を有するガスによって脱硫され、その部分のS濃度が低下して $Al_2O_3$ 粒子はノズル内壁から反撥するという上記メカニズムの妥当性が確認された。

本発明の第5の観点は、このような知見に基づくものであり、鑄型内に溶鋼を供給する連続鑄造用浸漬ノズルであって、溶鋼通流孔を有し、その内壁表面から脱硫能を有するガスを吐出可能に構成され、吐出された前記脱硫能を有するガスによって、前記溶鋼通流孔を通流する溶鋼のうち前記内壁表面部分に存在するものが脱硫されることを特徴とする鋼の連続鑄造用浸漬ノズルを提供する。

この場合に、前記脱硫能を有するガスは、Mgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスのうちの1種以上であることが好ましい。

本発明の第6の観点は、鑄型内に溶鋼を供給する連続鑄造用浸漬ノズルであって、溶鋼通流孔を有し、その内壁表面からMgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスのうちの1種以上を吐出可能に構成され、前記溶鋼通流孔を通流する溶鋼に向けて前記ガスが吐出されることを特徴とする鋼の連続鑄造用ノズルを提供する。

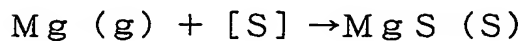
本発明の第7の観点は、鑄型内に溶鋼を供給する連続鑄造用浸漬ノズルであって、溶鋼通流孔を有し、脱硫能を有する金属粉末と耐火物材料とで構成され、溶鋼の熱により前記金属粉末から発生した脱硫能を有するガスによって、前記溶鋼通流孔を通流する溶鋼のうち前記内壁表面部分に存在するものが脱硫されることを特徴とする鋼の連続鑄造用浸漬ノズルを提供する。この第7の観点も同様に、脱硫能を有するガスが溶鋼に作用することによって、 $Al_2O_3$ 粒子がノズル内壁から反撥し、 $Al_2O_3$ 粒子の付着が防止される。ここで、脱硫能を有する金属とは、硫黄と反応して硫化物を形成する金属のことをいう。

この場合に、前記脱硫能を有する金属粉末は、金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn粉末、金属Ce粉末のうちの1種以上であることが好ましく、溶鋼の熱により、Mgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスのうちの1種以上が発生する。

本発明の第 8 の観点、は、鑄型内に溶鋼を供給する連続鑄造用浸漬ノズルであって、溶鋼通流孔を有し、金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn粉末、金属Ce粉末のうちの 1 種以上からなる金属粉末と耐火物材料とで構成され、溶鋼の熱により前記金属粉末から発生したMgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスのうちの 1 種以上が前記溶鋼通流孔を通流する溶鋼に供給されることを特徴とする連続鑄造用浸漬ノズルを提供する。

この場合に、金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn、金属Ce粉末の粒子の大きさは、0.1～3mmであり、浸漬ノズルにおける金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn粉末、金属Ce粉末のうちの 1 種以上の配合比率は3～10mass%であることが好ましい。

上記第 5 および第 6 の観点における浸漬ノズルにおいては、ノズル側壁部に例えばスリットを設けておき、このスリット内に外部から脱硫能を有するガス、好適にはMgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスのうちの 1 種以上を搬送用ガスとしての不活性ガスとともに導入する。鑄型内へ浸漬ノズルを介して溶鋼を供給する際には、上述したように、浸漬ノズルの断面積よりもスライディングノズル部分またはストッパー部分の断面積の方を小さくして流量制御しているため、高速度で溶鋼が流下している浸漬ノズルの溶鋼通流孔では必ず減圧され、大気圧よりも低くなる。そのため、スリット内に導入されたガスは、浸漬ノズルを構成する耐火物が通常 10 数%から 20 数%の気孔率を有していることも相俟って、浸漬ノズルの溶鋼流出孔側に吸引され、内壁表面に透過する。そして、透過したMgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスと溶鋼中Sとで、



の反応が起こり、浸漬ノズル内壁表面部分の溶鋼が脱硫されてそのS濃度が低下する。その結果、ノズル内壁表面近傍の溶鋼中のS濃度は、内壁表面側で低く、内壁から離れるほど高くなるという“正”のS濃度勾配が形成され、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 付着が抑制される。



上記第7および第8の観点における浸漬ノズルにおいては、連続铸造用浸漬ノズルを、脱硫能を有する金属粉末、好適には金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn粉末、金属Ce粉末のうちの1種以上と耐火物材料とで構成する。铸造中、浸漬ノズルは、その中心部の溶鋼流出孔を流下する溶鋼によって1000℃～1600℃程度まで加熱される。浸漬ノズルの耐火物材料中に混合・配合された金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Ce粉末も、浸漬ノズルと同様に加熱され、融点以上まで加熱されるとガス化が始まる。Mgの融点は659℃、Caの融点は843℃、Mnの融点は1244℃、Ceの融点は約650℃であり、浸漬ノズルを構成する耐火物の内部に配合されたこれら金属粉末は十分にガス化する。生成されたMgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスは、前述したように、圧力差によって内壁表面に透過し、そして、透過したMgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスと溶鋼中Sとが反応して、ノズル内壁表面と接触する部位の溶鋼中S濃度が低下する。その結果、ノズル内壁表面近傍の溶鋼中のS濃度は、内壁表面側で低く、内壁から離れるほど高くなるという“正”のS濃度勾配が形成され、 $Al_2O_3$ 付着が抑制される。

本発明においては、以上のように構成される本発明の浸漬ノズルを用いて鋳型内に溶鋼を供給して連続铸造する。この場合に、前記浸漬ノズルの溶鋼通流孔を流下する溶鋼にArガスを吹き込まずに溶鋼を鋳型内に注入することができる。上述したように、本発明に係る浸漬ノズルでは内壁表面への $Al_2O_3$ の付着が防止されるので、従来 $Al_2O_3$ の付着防止対策として浸漬ノズルの溶鋼通流孔内に吹き込んでいたArガスの吹き込みをなくすることが可能となる。その結果、鋳片表層部のAr気泡に起因する製品欠陥を防止することができる。従来、Arガス吹き込みをしないで連続铸造する場合には、溶鋼中に金属Caを添加する溶鋼処理を行っているが、本発明の浸漬ノズルを用いたアルミキルド鋼の铸造では、Ca添加処理しなくても、Arガス吹き込み量を3NL/min以下(0を含む)とArガスを全く吹き込まないか吹き込み量を微量とした条件で連続铸造することが可能である。

## 図面の簡単な説明

図 1 (a) は、本発明に係る  $Al_2O_3$  の付着機構の原理を説明するための説明図である。

図 1 (b) は、本発明に係る  $Al_2O_3$  の付着機構の原理を説明するための他の説明図である。

図 2 は、本発明に係る浸漬ノズルを適用した鋼の連続 casting 設備の casting 部を示す断面図である。

図 3 (a) は、本発明の第 1 の実施形態に係る浸漬ノズルの一例を概略的に示す垂直断面図である。

図 3 (b) は、本発明の第 1 の実施形態に係る浸漬ノズルの一例を概略的に示す水平断面図である。

図 4 (a) は、本発明の第 1 の実施形態に係る浸漬ノズルの他の例を概略的に示す垂直断面図である。

図 4 (b) は、本発明の第 1 の実施形態に係る浸漬ノズルの他の例を概略的に示す水平断面図である。

図 5 は、本発明の第 2 の実施形態に係る浸漬ノズルの一例を概略的に示す垂直断面図である。

図 6 は、本発明の第 2 の実施形態に係る浸漬ノズルの他の例を概略的に示す垂直断面図である。

図 7 は、本発明の第 2 の実施形態に係る浸漬ノズルのさらに他の例を概略的に示す垂直断面図である。

図 8 は、本発明の第 2 の実施形態に係る浸漬ノズルのさらに他の例を概略的に示す垂直断面図である。

図 9 は、横軸にスライディングノズルの開度 OAR をとり、縦軸にノズル内壁のアルミナ付着厚さをとって、これらの関係を本発明に係る浸漬ノズルと従来の浸漬ノズルとで比較して示す図である。

発明を実施するための形態

以下、添付図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図2は本発明が適用される鋼の連続鑄造設備の鑄型部分を示す概略断面図である。この鋼の連続鑄造設備は、相対する鑄型長辺銅板11と、鑄型長辺銅板11内に内装された相対する鑄型短辺銅板12とから構成される鑄型2を有し、この鑄型2の上方には、内部を耐火物で施行され、溶鋼Lを貯留するタンディッシュ3が配置されている。このタンディッシュ3の底部には上ノズル4が設けられ、この上ノズル4に接続して、固定板13、摺動板14、および整流ノズル15からなるスライディングノズル5が配置されている。スライディングノズル5の下面側には、浸漬ノズル1が配置されている。そして、タンディッシュ3から鑄型2へ溶鋼Lが流出する溶鋼流出孔16が形成されている。

浸漬ノズル1は、鑄型2内の溶鋼Lに浸漬され、その下端部に溶鋼吐出孔17が形成されていて、この溶鋼流出孔17から吐出流18を鑄型短辺銅板12に向けて溶鋼を吐出する。鑄型2内に注入された溶鋼Lは鑄型2内で冷却されて凝固シェル6を形成し、鑄型2内の溶鋼湯面7にはモールドパウダー8が添加される。

本発明の第1の実施形態においては、浸漬ノズル1は、MgO等の耐火物材料に、Al等の金属を配合した $Al_2O_3$ 付着防止機能を有する耐火物でその少なくとも一部分が構成される。図3の概略断面図に示す第1の例では、スラグと接触するスラグライン部24以外の全てをそのような $Al_2O_3$ 付着防止機能を有する耐火物22で構成する（以下、「一体型」と呼ぶ）。また、図4の概略断面図に示す第2の例では、スラグライン部24以外の部分のうち、溶鋼が通流する溶鋼通流孔25の周囲部分のみを脱硫能を有する耐火物22で構成し、その外側を母材耐火物（支持用耐火物）23で構成する（以下、「内挿型」と呼ぶ）。

耐火物22は、具体的にはアルカリ土類金属を含む酸化物を含有する耐火物材料に、酸化物を還元する成分を配合してなるものを用いることができる。この場合に、アルカリ土類金属を含む酸化物はMgOを主体とし、酸化物を還元する成分は、金属Al、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caからなる群から選択された1種または2種以上であることが好ましい。また、耐火物22は、さらに炭素を配合してもよい。典型的にはMgOを含有する耐火物材料に、金属Alを

配合したもの、またはこれらにさらに炭素を配合したものが挙げられる。また、 $MgO$ の配合比率を5～75mass%、金属Al、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caの群から選択された1種または2種以上の配合比率を15mass%以下、炭素を配合する場合には炭素の配合比率を40mass%以下とすることが好ましい。さらに、耐火物22としては、耐火物材料として $MgO$ の他に微量、好ましくは5mass%以下の $CaO$ を配合するとなお好ましい。また、耐火物22を構成する耐火物材料として $MgO$ や $CaO$ の他、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ からなる群から選択された1種または2種以上を配合してもよい。

また、耐火物22としては、スピネル( $MgO \cdot Al_2O_3$ )を含有する耐火物材料に、金属Al、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caからなる群から選択された1種または2種以上を添加してなるものであってもよく、さらに炭素を配合したものであってもよい。また、スピネル( $MgO \cdot Al_2O_3$ )の配合比率が20～99mass%であり、金属Al、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caからなる群から選択された1種または2種以上の配合比率が10mass%以下、炭素を配合する場合には炭素の配合比率を40mass%以下であることが好ましい。さらに、耐火物22としては、耐火物材料としてスピネル( $MgO \cdot Al_2O_3$ )の他に微量、好ましくは5mass%以下の $CaO$ を配合するとなお好ましい。また、耐火物22を構成する耐火物材料としてスピネル( $MgO \cdot Al_2O_3$ )や $CaO$ の他、熱衝撃性を有し、高温強度を上げるために、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ からなる群から選択された1種または2種以上を配合してもよい。

通常、鋼の連続铸造用浸漬ノズルは、高温強度に優れた $Al_2O_3$ -黒鉛質耐火物や $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -黒鉛質耐火物が使用されることが多く、したがって、図3に示す本発明で規定する耐火物22の外側の母材耐火物23としては、 $Al_2O_3$ -黒鉛質耐火物や $Al_2O_3$ - $SiO_2$ -黒鉛質耐火物を用いることが好ましい。

また、モールドパウダーと接触する範囲に設けられるスラグライン部24としては、スラグに対する耐食性に優れる、例えば $ZrO_2$ -黒鉛質耐火物等を用いればよい。本発明に係る浸漬ノズル1において、スラグライン部24の設置は必ず

しも必要ではないが、浸漬ノズル 1 の耐用性から設置した方が好ましい。

特に、以上のような  $Al_2O_3$  付着防止機能を有する耐火物 22 が、脱硫能を有する耐火物であれば、浸漬ノズル内壁面と溶鋼との境界層近傍の溶鋼の S 濃度が低くなり、 $Al_2O_3$  粒子が反撥して高い  $Al_2O_3$  付着防止機能を有することができる。

次に、第 2 の実施形態について説明する。

本発明の第 2 の実施形態においては、浸漬ノズル 1 は、その内壁表面から Mg ガス、Ca ガス、Mn ガス、Ce ガスのうちの 1 種以上を吐出可能に構成され、これにより、 $Al_2O_3$  付着防止機能が発揮される。また、金属 Mg 粉末、金属 Ca 粉末、金属 Mn 粉末、金属 Ce 粉末のうちの 1 種以上の金属粉末と耐火物材料とで構成され、溶鋼の熱により前記金属粉末から発生した Mg ガス、Ca ガス、Mn ガス、Ce ガスのうちの 1 種以上が、溶鋼通流孔を通流する溶鋼に供給され、これにより、 $Al_2O_3$  付着防止機能が発揮される。

図 5 は前者の例を示す概略断面図であり、母材耐火物 31 の側壁部にスリット 33 が設けられ、スリット 33 には、Ar ガス等の不活性ガスを搬送用ガスとして Mg ガス、Ca ガス、Mn ガス、Ce ガスのうちの 1 種以上を供給するためのガス導入管 39 が接続されており、そして、ガス導入管 39 は、このようなガスを発生させるためのガス発生装置 38 に接続している。ガス発生装置 38 は、例えば、加熱装置により金属 Mg、金属 Ca、金属 Mn、金属 Ce を加熱してガス化させる装置であり、ガス導入管 39 は、その内部を通過するガスが液化・凝縮しないように、その外周をニクロム線等の加熱装置によって加熱・保温されている。ガス発生装置 38 は、金属 Mg、金属 Ca、金属 Mn、金属 Ce のうちの 1 種以上の金属を収容し、これらの融点以上の温度まで加熱して金属蒸気を発生させる。それを Ar ガス等の不活性ガスを搬送用ガスとしてガス導入管 39 を介してスリット 33 内に導入する。前述したように、溶鋼 L の casting 中、スリット 33 内に導入された金属ガスは、浸漬ノズル 1 の溶鋼流出孔 25 を流下する溶鋼 L により生じる圧力差によって内壁表面から溶鋼流出孔 25 内に排出される。

浸漬ノズル 1 を構成する母材耐火物 31 としては、高温強度に優れた  $Al_2O_3$  - 黒鉛質耐火物、MgO - スピネル質耐火物やスピネル質耐火物を好適に用いる

ことができる。スリット 33 の厚みは、0.5～3mmとすることが好ましい。0.5mm未満では、金属ガスが凝固してスリット 33 が閉塞するおそれが高くなり、一方、3mmを超えるとノズル強度の低下が現れ、浸漬ノズル 1 の折損事故につながるおそれがある。また、モールドパウダー 8 と接触する範囲に設けられるスラグライン部 34 としては、スラグに対する耐食性に優れる、例えば  $ZrO_2$  - 黒鉛質耐火物等を用いればよい。スラグライン部 34 の設置は必ずしも必要ではないが、浸漬ノズル 1 の耐用性から設置した方が好ましい。

図 6～8 は後者の例、すなわち浸漬ノズル 1 を金属 Mg 粉末、金属 Ca 粉末、金属 Mn 粉末、金属 Ce 粉末のうちの 1 種以上の金属粉末と耐火物材料とで構成した例である。溶鋼 L の casting 中、溶鋼 L の熱によって浸漬ノズル 1 が加熱され、それに伴って浸漬ノズル 1 に配合された金属粉末が融点以上の温度まで加熱されてガス化する。これにより発生した Mg ガス、Ca ガス、Mn ガス、Ce ガスのうち 1 種以上は、溶鋼通流孔 25 を流下する溶鋼 L により生じる圧力差によって浸漬ノズル 1 の内壁表面から溶鋼通流孔 25 内に吐出される。

図 6 の例では、浸漬ノズル 1 を、スラグライン部 34 以外の全てを金属 Mg 粉末、金属 Ca 粉末、金属 Ce 粉末のうちの 1 種以上の金属粉末と、 $Al_2O_3$  - 黒鉛質または MgO - スピネル質またはスピネル質の耐火物材料との混合物からなる金属粉末含有耐火物 35 で構成した一体型のものである。また、図 7 の例では、浸漬ノズル 1 のスラグライン部 34 以外の部分のうち、溶鋼が通流する溶鋼通流孔 25 の周囲部分のみを金属粉末含有耐火物 35 で構成し、その外側を上述した母材耐火物 31 で構成した内挿型のものである。さらに、図 8 の例では、金属粉末含有耐火物 35 を、母材耐火物 31 中の内壁表面側に分散させ、埋め込んで構成する（「複層型」と呼ぶ）。

この場合、用いる金属 Mg 粉末、金属 Ca 粉末、金属 Mn 粉末および金属 Ce 粉末の大きさは、0.1mm～3mmであり、浸漬ノズルにおけるその配合比率は 3～10mass%であることが好ましい。これらの金属粉末が 0.1mm未満では、ガス化反応時期が集中し、金属ガスを長時間に亘って発生させることが困難であり、一方、3mmを超えると、ガス化反応が緩やかに起こるのみならず、耐火物材料に配合した際に耐火物の特性を劣化させるおそれがある。また、これ

らの金属粉末の配合比率が、3 mass %未満では金属ガスの発生量が少なく、所期の効果を得ることができず、一方、10 mass %を超える場合には耐火物の特性を劣化させるおそれがある。

このような第2の実施形態においては、Mg、Ca、Mn、Ceは硫黄親和金属であり、溶鋼中の硫黄と反応して溶鋼を脱硫する脱硫能を有していると考えられることもできるから、前者の例では、浸漬ノズル1の内壁表面から脱硫能を有するガスを吐出することにより、溶鋼通流孔を通流する溶鋼のうち前記内壁表面部分に存在するものが脱硫されること、また後者の例では、浸漬ノズル1を脱硫能を有する金属粉末と耐火物材料とで構成し、溶鋼の熱により金属粉末から発生した脱硫能を有するガスによって、溶鋼通流孔を通流する溶鋼のうち前記内壁表面部分に存在するものが脱硫されることによって、 $Al_2O_3$ 粒子の付着を防止するメカニズムが考えられる。

以上のような第1および第2の実施形態で説明したような浸漬ノズル1を用いた上記図2に示す連続 casting 設備により鋼の連続 casting を行う際には、取鍋（図示せず）からタンディッシュ3内に注入された溶鋼Lを、スライディングノズル5で溶鋼流量を調整しながら、溶鋼流出孔16を経由させ、浸漬ノズル1の溶鋼吐出孔17から吐出流18を鋳型短辺銅板12に向けて鋳型2内に注入する。注入された溶鋼Lは鋳型7内で冷却されて凝固シェル13を形成し、鋳型7の下方に連続的に引き抜かれ鋳片となる。 casting に際しては、鋳型2内の溶鋼湯面7上にはモールドパウダー8を添加する。

この場合に、溶鋼LはA1により脱酸されたアルミキルド鋼である場合が多く、溶鋼中に $Al_2O_3$ 粒子が懸濁しているが、以上のような浸漬ノズル1を用いることにより、 $Al_2O_3$ 粒子の付着が防止される。

ここで、第1の実施形態の耐火物22が脱硫能を有している場合、または第2の実施形態のように浸漬ノズル1の溶鋼通流孔25を通流する溶鋼に脱硫能を有する金属ガスを供給する場合には、浸漬ノズル1の溶鋼通流孔25を通流する溶鋼Lのうち内壁面部分に存在する溶鋼は脱硫されてS濃度が低くなり、内壁面から離れた溶鋼通流孔25の中心側の溶鋼のS濃度が相対的に高くなって、溶鋼L

と  $Al_2O_3$  粒子との間の界面張力に差が生じ、この界面張力の差により溶鋼 L 中に懸濁している  $Al_2O_3$  は浸漬ノズル 1 の内壁面から離脱するように移動するので、浸漬ノズル 1 の内壁面での  $Al_2O_3$  付着層厚みの成長が抑制され、 $Al_2O_3$  によるノズル閉塞が防止される。その結果、鑄造可能時間を飛躍的に延長させることが可能となり、また、浸漬ノズル 1 の内壁での  $Al_2O_3$  粒子の付着・堆積による粗大化を防止することができるので、粗大化した  $Al_2O_3$  の剥離に起因する鑄片の大型介在物を大幅に削減することができる。

従来、上ノズル 4、スライディングノズル 5 の固定板 13、浸漬ノズル 1 のいずれか、またはこれらの 2 箇所以上から、溶鋼流出孔 16 内を流下する溶鋼 L 中に  $Al_2O_3$  付着防止のための Ar ガスを吹き込むことが行われているが、本発明に係る浸漬ノズル 1 を用いた場合には、上述のように  $Al_2O_3$  粒子がほとんど付着しないため、 $Al_2O_3$  付着防止のための Ar ガスは吹き込む必要がない。仮に吹き込む場合にも極少量の Ar ガス吹き込みで十分である。例えば、連続鑄造すべき溶鋼が Ca を添加しない Al キルド鋼である場合には、浸漬ノズル 1 内への Ar ガス吹き込み量を  $3\text{ NL/min}$  以下（0 を含む）として連続鑄造することが可能である。このように Ar ガス吹き込みを行わないまたは低減することにより、Ar 吹き込みに起因して鑄片表層部で発生していた製品欠陥を著しく低減することができる。

なお、浸漬ノズル 1 を介して鑄型内へ溶鋼を供給する際には、図 2 の場合にはスライディングノズル 5 にて、また、ストッパーを設けた設備ではストッパーにより途中の浸漬ノズル断面積を縮小しながら、すなわち、浸漬ノズル 1 の断面積よりもスライディングノズル部分またはストッパー部分の断面積の方を小さくして流量制御しているため、高速度で溶鋼が流下している浸漬ノズル 1 の溶鋼通流孔 25 内では必ず減圧され、大気圧よりも低くなる。浸漬ノズルを構成している耐火物の気孔率は 10～20% 程度であるため、浸漬ノズルの耐火物内で発生する Mg ガス等は浸漬ノズル 1 の側壁を拡散して、浸漬ノズル 1 の内壁面に到達する。浸漬ノズル 1 の内部でガス化した Mg や Ca をノズル壁／溶鋼界面まで浸透させるには、界面圧力をできるだけ低下させることが重要である。

浸漬ノズル 1 を構成する耐火物中をガスが透過する速度は  $Q\ (\text{m}^3/\text{sec} \cdot \text{m}^2)$ 、



圧力差  $\Delta P (= P_{in} - P_{intf})$ 、ここで、 $P_{intf}$  は耐火物内壁表面の圧力、 $P_{in}$  は浸漬ノズル内部で発生するガスの圧力)に比例する。そして、 $P_{intf}$  はスライディングノズルの開度に依存している。また、管内の一部の断面積が縮小-拡大する管の中を流れる流体の圧力は数式 (4) 式で表すことができる。

$$\frac{\Delta P}{\rho g} = \left( 1 - \frac{A_1}{A_2} \right)^2 \frac{v_1^2}{2g} \quad (4)$$

ここで、 $A_1$ 、 $A_2$  はスライディングノズルおよび浸漬ノズルの横断面積 ( $m^2$ )、スライディングノズルの開度  $OAR$  は、 $OAR (\%) = (A_1/A_2) \times 100$  で表すことができる。また、 $g$  は重力加速度、 $v_1$  はスライディングノズルから浸漬ノズルへの吐出流の線速度を示す。タンディッシュ内の溶鋼深さ  $h_1$  が 1.3m の場合、数式 (4) から計算される  $\Delta P$  は、20% の開度のとき、0.56 atm (ただし、 $v_1 = (2gh_1)^{1/2} = (2 \times 9.8 \times 1.3)^{1/2} = 5.05 m/s$ ) である。

基礎実験で、チャンバー内の圧力を変えて、ガスの浸透速度を変化させた実験を行った。70% の開度に相当する  $\Delta P$  は 0.08 atm であり、Mg ガスの浸透速度が小さく、アルミナ付着防止効果が出にくい。チャンバー内と大気圧の圧力差  $\Delta P$  を 0.35 atm 以上にすると、ガスの浸透が十分にありアルミナ付着の抑制効果が明確に現れた。したがって圧力差  $\Delta P$  を 0.35 atm 以上になるように開度を設定するのが望ましい。0.35 atm の圧力差を得るための開度は 55% である。

上記数式 (4) から、圧力差を大きくするには、開度を小さくして、流速を上げればよいが、開度を小さくし過ぎると、流量の制御が困難になるので、20% 程度が制御の下限值とするのが实际的である。また、流速をあげるためには、タンディッシュ内の溶鋼深さ  $h_1$  を大きくすればよいがタンディッシュの大きさは鑄造作業に適した形で決まっており、多くの場合 0.5 ~ 2m 程度である。

なお、上記説明では鑄片断面が矩形型の鑄型 2 について説明したが、鑄片断面が円形の鑄型であっても本発明方法を使用することができる。さらに、連続鑄造機の個々の装置は上記に限るものではなく、例えば溶鋼流量調整装置としてスライディングノズル 5 の代わりにストッパーを用いてもよいように、その機能が同一であればどのような装置としてもよい。

## 実施例

### (実施例 1)

MgO を含む酸化物を含有する耐火物材料に、MgO を還元する成分である金属 Al、金属 Ti、金属 Zr、金属 Ce、金属 Ca からなる群から選択された 1 種または 2 種以上を配合し、表 1 の No. 1～19 に示す種々の組成の耐火物を図 3 または図 4 の耐火物 22 として用い、図 3 または図 4 に示す形状の浸漬ノズルを製造した。これら浸漬ノズルを用い、図 2 に示す連続鑄造設備により溶鋼を連続鑄造した。図 4 の内挿型の浸漬ノズルの場合、その外周部の母材耐火物は  $Al_2O_3$ -黒鉛質の耐火物とした。また、比較のために、No. 20、21 に示す従来の  $Al_2O_3$ -黒鉛質耐火物製の浸漬ノズルを用いた鑄造も実施した。

鑄造条件は、300 トン/ヒートを 6 ヒート連続して鑄造後、使用後の浸漬ノズルを回収して吐出孔直上部の内壁に付着した付着物を観察した。鑄造鋼種は低碳素アルミキルド鋼 (C: 0.04～0.05 mass%、Si: tr、Mn: 0.1～0.2 mass%、Al: 0.03～0.04 mass%) であり、スラブ幅は 950～1200 mm の範囲であった。鑄片引き抜き速度は 2.2～2.8 m/min であった。

付着物の観察では、 $Al_2O_3$  付着が非常に少なく (厚さ 5 mm 以下)、かつ、浸漬ノズル内壁面に凝固・付着した地金が全く観察されない状態を「付着ゼロ」 (符号: ◎ で表示)、 $Al_2O_3$  付着厚さが 5 mm 超 10 mm 以下の範囲で、浸漬ノズル内壁面に凝固・付着した地金なしの状態を「付着小」 (符号: ○ で表示)、 $Al_2O_3$  付着厚さが 10 mm 超 20 mm 以下の範囲で、凝固・付着した地金が存在する状態を「付着中」と評価し、一方、 $Al_2O_3$  付着厚さが 20 mm 超で、かつ、浸漬ノズル内壁面に凝固・付着した地金も多い状態を「付着大」 (符号: ×

で表示) と評価した。表 1 に、用いた耐火物の組成と  $Al_2O_3$  付着状況の評価結果を示す。

表 1

No.	浸漬ノズル耐火物の組成 (mass%)									ノズル 種類	$Al_2O_3$ 付着状況
	MgO	$Al_2O_3$	C	$SiO_2$	Al	Ti	Zr	Ce	Ca		
1	54	17	24	—	5	—	—	—	—	一体型	◎
2	67	23	—	—	10	—	—	—	—	内挿型	◎
3	54	17	24	—	—	5	—	—	—	内挿型	◎
4	54	17	24	—	—	—	5	—	—	一体型	◎
5	54	17	24	—	—	—	—	5	—	内挿型	◎
6	54	17	24	—	—	—	—	—	5	一体型	◎
7	52	16	22	—	5	—	5	—	—	内挿型	◎
8	52	16	22	—	5	—	—	5	—	一体型	◎
9	54	17	24	—	5	—	—	—	5	内挿型	◎
10	75	0	20	—	5	—	—	—	—	内挿型	◎
11	5	65	25	—	5	—	—	—	—	内挿型	◎
12	80	0	15	—	5	—	—	—	—	内挿型	◎
13	58	17	24	—	1	—	—	—	—	内挿型	△～○
14	57	17	24	—	2	—	—	—	—	内挿型	○
15	54	17	24	—	5	—	—	—	—	内挿型	◎
16	49	17	24	—	10	—	—	—	—	内挿型	◎
17	44	17	24	—	15	—	—	—	—	内挿型	◎
18	45	10	40	—	5	—	—	—	—	内挿型	◎
19	40	10	45	—	5	—	—	—	—	内挿型	◎
20	—	50	28	22	—	—	—	—	—	一体型	×
21	4	46	28	22	—	—	—	—	—	一体型	×

表 1 から明らかなように、比較例の No. 20、21 は  $Al_2O_3$  付着が多く、かつ、浸漬ノズル内壁面に凝固・付着した地金も多いため評価が「付着大」であったのに対し、本発明例である MgO を含む酸化物を含有する耐火物材料に、MgO を還元する成分である金属 Al、金属 Ti、金属 Zr、金属 Ce、金属 Ca からなる群から選択された 1 種または 2 種以上を配合した耐火物を適用した浸漬

ノズルのNo. 1～19の場合には、比較例よりも $Al_2O_3$ 付着量、地金の付着が少なかった。これらの中で、MgOの配合量が5～75mass%、Al等の還元成分の配合量が5～15mass%、No. 1～12、15～19は「付着ゼロ」◎の極めて良い評価であった。Al量が2mass%のNo. 14は「付着小」○とこれらに比較して $Al_2O_3$ 付着性が若干劣っており、Al量が1mass%のNo. 13は「付着中」△～○と casting チャンスによっては効果の小さい場合もあった。すなわち、Alが1mass%以上で $Al_2O_3$ 付着抑制効果が確認できたものの、安定して $Al_2O_3$ 付着抑制効果を得るためには2mass%以上が好ましく、 $Al_2O_3$ 付着を確実に防止するためには5～15mass%以上が好ましいことが確認された。Alの配合量が15mass%のNo. 17は $Al_2O_3$ 付着性の評価では「付着ゼロ」◎と極めて良好な結果が得られたが浸漬ノズルの内面に亀裂が入る場合があった。以上から、内壁への $Al_2O_3$ 付着抑制効果および材料の安定性の観点からするとAlの配合量は5～10mass%が最も好ましいという結果が得られた。また、MgOの配合量が80mass%のNo. 12は $Al_2O_3$ 付着性の評価では「付着ゼロ」◎と極めて良好な結果が得られたが浸漬ノズルの内面に亀裂が入る場合があった。このことからMgOの配合量は5～75mass%が好ましいことが確認された。さらに、炭素配合量が40%以下では、内挿型の浸漬ノズルが健全な状態を保っていたが、炭素配合量が45mass%のNo. 19では内挿型浸漬ノズルの貼り合わせ部に剥離が生じる場合があった。このことから炭素を配合する場合には40mass%以下が好ましいことが確認された。

#### (実施例2)

表2に示すように、表1のNo. 1と同じ組成であるNo. 22を基本組成とし、これにCaOを配合したNo. 23～26の組成の耐火物を図4の耐火物22として用いて図4に示す内挿型の浸漬ノズルを製造し、この浸漬ノズルを用い、図2に示す連続 casting 設備により溶鋼を連続 casting した。

casting 条件は、300トン/ヒートを8ヒート連続して casting 後、使用後の浸漬ノズルを回収して吐出孔直上部の内壁に付着した付着物および浸漬ノズルの状態を観察した。 casting 鋼種は低炭素アルミキルド鋼 (C: 0.04～0.05mass

％、Si：tr、Mn：0.1～0.2mass％、Al：0.03～0.04mass％）であり、スラブ幅は950～1200mmの範囲であった。铸片引き抜き速度は2.2～2.8m/minであった。

付着物の観察では、 $Al_2O_3$ 付着厚さが5mm以下で亀裂が全く観察されない状態を「極めて良好」（符号：◎で表示）、 $Al_2O_3$ 付着厚さが5mm超10mm以下で亀裂が全く観察されない状態を「良好」（符号：○で表示）、 $Al_2O_3$ 付着厚さが10mm超15mm以下であるか、微小な亀裂が発生した場合には「不良」（符号：△で表示）、 $Al_2O_3$ 付着厚さが15mm超であるか亀裂が発生した状態、またはその他の使用不適の原因がある場合を「不適」（符号：×で表示）と評価した。

表 2

No.	MgO	$Al_2O_3$	金属Al	CaO	C	アルミナ付着	耐熱衝撃性	評価
22	54	17	5	—	24	10	亀裂なし	○
23	53.5	17	5	0.5	24	8	亀裂なし	○
24	53	17	0	1	24	5	亀裂なし	◎
25	51	17	5	3	24	<5	亀裂なし	◎
26	49	17	5	5	24	<5	亀裂なし	◎

表2に示すように、CaOを0.5mass％配合したNo. 23は基本組成のNo. 22と同じ「良好」○の評価であり、No. 22に比較して $Al_2O_3$ 付着厚さが若干薄くなった程度であったが、CaOを1～5mass％配合したNo. 24～26は「極めて良好」◎となり、CaOを1～5mass％配合することにより $Al_2O_3$ 付着防止効果が格段に向上することが確認された。

#### （実施例3）

铸型部分が図2に示すように構成された連続铸造設備（2ストランドマシン）を用い、一方のストランドには本発明に係る浸漬ノズル、すなわち図7に示すように吐出孔を含む内孔側にMgO—炭素—金属Al質に、 $Al_2O_3$ とCaOを含

有させた耐火物を張り、その外側を $Al_2O_3$ -黒鉛質耐火物で支持した。本発明に係る $MgO$ -炭素-金属 $Al$ 質に、 $Al_2O_3$ と $CaO$ を含有させた耐火物としては、粒子直径が $3\text{ mm}$ 以下のマグネシアクリンカー粉末、粒子直径が $0.5\text{ mm}$ 以下の炭素粉末、および粒子直径が $0.1\sim 3\text{ mm}$ の金属 $Al$ 粉末を、配合比率 $4:2:1$ の割合で混合し、さらに $Al_2O_3$ を粉末を $25\text{ mass}\%$ 、 $CaO$ 粉末を $5\text{ mass}\%$ 混ぜ合わせたものを用いた。最初に $MgO$ 、黒鉛、金属 $Al$ を混ぜ合わせ、できるだけ $MgO$ の周りに金属 $Al$ を配合させるように工夫した。その理由は、 $MgO$ と $Al$ とが反応して $Mg$ ガスを効率的に発生させるためである。 $Al_2O_3$ を混ぜるのは、 $MgO$ と反応してスピネルを形成させ、強度を上昇させるためである。溶鋼中にはカルシウムを全く添加せずに、 $Ar$ ガス流量は最初の2チャージの間全く流さず、後の2チャージの間 $3\text{ NL/min}$ の流量で流した。

他方のストランドには、従来から用いられている $Al_2O_3$ - $C$ 質の浸漬ノズルを使用した。このストランドでは、鑄造の開始から終了まで $Ar$ ガスを $10\text{ NL/min}$ の流量で流した。

タンディッシュ内の溶鋼深さを $0.7\sim 2\text{ m}$ の間で調整して鑄造を実施した。スライディングノズルと浸漬ノズルの開度は引き抜き速度が一定の場合には $20\sim 70\%$ の間で調整した。例えば、タンディッシュ内溶鋼深さ $h_1=1.3\text{ m}$ のとき、開度を $20\%$ 、 $40\%$ 、 $55\%$ 、 $60\%$ にするためには、鑄造スループット量( $\text{ton/min}$ )が $3.6$ 、 $5.1$ 、 $6.0$ および $6.3\text{ ton/min}$ である。このような換算表を作成して鑄造を実施した。

鑄造鋼種は低炭素アルミキルド鋼( $C:0.04\sim 0.05\text{ mass}\%$ 、 $Si:tr$ 、 $Mn:0.1\sim 0.2\text{ mass}\%$ 、 $S:0.008\sim 0.15\text{ mass}\%$ 、 $Al:0.03\sim 0.04\text{ mass}\%$ )であり、スラブ幅は $1600\text{ mm}$ であった。鑄片引き抜き速度は $1.4\sim 2.4\text{ m/min}$ であった。

鑄造条件は、 $300\text{ トン/チャージ}$ を4チャージ連続して鑄造した。使用後の浸漬ノズルを回収して吐出孔直上部の内壁に付着した付着層厚みを鑄型幅方向位置およびそれと直角方向位置の4ヶ所の付着層厚みを測定し、その平均値を付着層厚みとした。

その結果を図9に示す。図9は、横軸にスライディングノズルの開度OARをとり、縦軸にノズル内壁のアルミナ付着厚さをとって、これらの関係を本発明に係る浸漬ノズルと従来の浸漬ノズルとで比較して示す図である。この図から明らかのように、本発明に係る浸漬ノズルの場合には、OARが60%の時には5mm程度の $Al_2O_3$ 付着厚が存在したが、40%、20%ではほとんど $Al_2O_3$ 付着が存在しなかった。一方、従来型の $Al_2O_3$ -黒鉛質耐火物で構成した浸漬ノズルではArガスを常時10NL/min吹き込んだ casting を行ったにもかかわらず、OARが20%や40%に維持できずに3チャージと4チャージ目の casting はOARを70%以上に調整しないと casting が困難となった。浸漬ノズル回収後に測定した $Al_2O_3$ 付着厚さは20mm以上もあった。

本発明に係る浸漬ノズルを用いて、Arガスをほとんど吹き込まずに casting した鋳片内にはピンホールは極端少なかった。従来型の浸漬ノズルを用いArガス吹き込み流量を10NL/min吹き込んだ時の鋳片内のピンホール数を1とすると、本発明による浸漬ノズルを使用して、Arガス吹き込み量が3NL/minの場合には、0.2まで減少し、0NL/minではピンホールは全く観察されなかった。

本発明に係る浸漬ノズルを用いて、浸漬ノズルへのArガス吹き込み流量を0~10NL/minに変化させた casting を行って、鋳片内のピンホールの数を測定し、Arガス吹き込み流量を10NL/minの場合のときのピンホール発生数を1とすると、0NL/minの場合には0、3NL/minの場合には0.2、44NL/minの場合には0.4、6NL/minの場合には0.8、8NL/minの場合には0.9となり、ピンホールの発生を抑制するためには、Arガス流量を3NL/min以下に調整することが好ましいことが分かった。このようにArガス流量を少なくすると通常のアルミナ-黒鉛質ノズルではアルミナ詰まりが発生して高々1~2チャージの casting で casting ストップとなる。しかし、本発明に係る浸漬ノズルを使用すれば、Arガス流量が3NL/min以下の条件でも、4チャージ以上の casting も可能である。

この casting で製造したスラブを飲料用缶に製缶した結果、従来の casting 方法( $Al_2O_3$ -C質ノズル使用で、Arガス流量10NL/min)の場合、不良缶の発生

数は100万個中20～50個であるのに対し、本発明の浸漬ノズルを用いてAr流量を3NL/min以下として製造したスラブでは、不良缶の発生数は10個以内と良好な水準であった。欠陥の原因も従来方法を用いた casting 材ではパウダ一起因が30%、アルミナ起因が30%、残りは不明であったのに対し、本発明に係る浸漬ノズルを用いてArガス流量を3NL/min以下とした場合は、パウダ一起因はゼロで、アルミナ起因が80%で、残りが不明であった。

このように本発明の浸漬ノズルを用いてArガス流量を3NL/min以下とした場合にはパウダ一起因の欠陥が全く見られないこと、さらにスケール性の表面欠陥が激減することが特徴的である。

#### (実施例4)

スピネル ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) を含有する耐火物材料に、金属Al、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caからなる群から選択された1種または2種以上を配合し、表3のNo. 27～38に示す種々の組成の耐火物を図3または図4の耐火物22として用い、図3または図4に示す形状の浸漬ノズルを製造した。これら浸漬ノズルを用い、図2に示す連続 casting 設備により溶鋼を連続 casting した。図4に示す内挿型の浸漬ノズルの場合、その外周部の母材耐火物は $Al_2O_3$ -黒鉛質の耐火物とした。また、比較のために、No. 39、40に示すスピネルが構成材料ではあるが還元剤である金属Al等の金属を含有しない耐火物、No. 41に示す従来の $Al_2O_3$ -黒鉛質耐火物を耐火物22とした浸漬ノズルを用いた casting も実施した。

300トン/ヒートを6ヒート連続して casting 後、使用後の浸漬ノズルを回収してスラグライン部の内側に付着した付着物を観察した。 casting 鋼種は低炭素アルミキルド鋼 (C: 0.04～0.05mass%, Si: tr, Mn: 0.1～0.2mass%, S: 0.01～0.02mass%, Al: 0.03～0.04mass%) であり、スラブ幅は950～1200mmの範囲であった。 casting 片引き抜き速度は2.2～2.8m/minであった。

付着物の観察では、 $Al_2O_3$ 付着が非常に少なく、かつ、浸漬ノズル内壁面に凝固・付着した地金が全く観察されない状態を「付着無し」(符号: ○で表示)と判断し、一方、 $Al_2O_3$ 付着が多く、かつ、浸漬ノズル内壁面に凝固・付着し



た地金も多い状態を「付着有り」（符号：×で表示）と評価した。表 2 に、用いた耐火物の組成と  $Al_2O_3$  付着状況の評価結果を示す。

表 3

No.	浸漬ノズル耐火物の組成 (mass%)										ノズル 種類	$Al_2O_3$ 付着 状況
	スピネル	Al	Ti	Zr	Ce	Ca	MgO	$Al_2O_3$	C	$SiO_2$		
27	80	5	—	—	—	—	—	15	—	—	一体型	○
28	80	—	5	—	—	—	—	15	—	—	内挿型	○
29	80	—	—	5	—	—	—	15	—	—	一体型	○
30	80	—	—	—	5	—	—	15	—	—	内挿型	○
31	80	—	—	—	—	5	—	15	—	—	一体型	○
32	80	5	5	—	—	—	—	10	—	—	内挿型	○
33	30	5	—	—	—	—	15	50	—	—	一体型	○
34	80	5	—	—	—	—	15	—	—	—	内挿型	○
35	60	5	—	—	—	—	—	10	25	—	一体型	○
36	70	5	—	—	—	—	—	—	25	—	内挿型	○
37	20	5	—	—	—	—	—	85	—	—	一体型	○
38	99	1	—	—	—	—	—	—	—	—	内挿型	○
39	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	内挿型	×
40	80	—	—	—	—	—	—	20	—	—	一体型	×
41	—	—	—	—	—	—	4	46	28	22	一体型	×

表 3 から明らかなように、比較例の No. 39～41 は、 $Al_2O_3$  付着が多く、かつ、浸漬ノズル内壁面に凝固・付着した地金も多かったのに対し、スピネル ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) を含有する耐火物材料に、金属 Al、金属 Ti、金属 Zr、金属 Ce、金属 Ca からなる群から選択された 1 種または 2 種以上を配合した耐火物を適用した浸漬ノズル No. 27～38 の場合には、 $Al_2O_3$  付着が非常に少なく、さらに、浸漬ノズル内壁面に凝固・付着した地金も全く見られなかった。

（実施例 5）

図 5 に示すスリット型形式の浸漬ノズルを用い、金属 Mg、金属 Ca、金属 Mn、金属 Ce のいずれか 1 種から発生する金属ガスをこのスリット内に供給しな

がら、図2に示す連続鑄造設備によりアルミキルド溶鋼を連続鑄造した。このような金属ガスとして、金属Mg、金属Ca、金属Mn、金属Ceのいずれか1種を電気抵抗炉内の金属収納管に装入してガス化したものを用い、このような金属ガスを浸漬ノズルまで導いた。電気抵抗炉から浸漬ノズルまでの経路はガスが凝固しないように融点以上の温度に加熱および保温した。電気炉での金属加熱温度は、金属MgOの場合には、900℃、1000℃、1100℃の3水準の加熱実験を行った。途中のガス導入管も同じ温度で保温した。金属Caの場合には、電気炉で1000℃に加熱し、ガス導入管を1000℃以上に保温した。金属Mnの場合には、電気炉で1300℃に加熱し、ガス導入管を1300℃以上に保温した。金属Ceの場合には、電気炉で1000℃に加熱し、ガス導入管を1000℃以上になるように保温した。浸漬ノズルとしては、母材耐火物が $Al_2O_3$ -黒鉛質耐火物で構成されたものを用いた。比較のために、金属ガスを吹き込まない鑄造も実施した。

鑄造条件は、300トン/ヒートを6ヒート連続して鑄造後、使用後の浸漬ノズルを回収して吐出孔から20mm上方の内壁表面に付着した付着層厚みを測定した。鑄造鋼種は低炭素アルミキルド鋼（C：0.04～0.05mass%、Si：tr、Mn：0.1～0.2mass%、Al：0.03～0.04mass%）であり、スラブ幅は950～1200mmの範囲であった。鑄片引き抜き速度は2.2～2.8m/minであった。

付着物の評価は、 $Al_2O_3$ 付着が非常に少なく、かつ、浸漬ノズル内壁面に凝固・付着した地金が全く観察されない状態を「付着無し」（符号：○で表示）と判断し、一方、 $Al_2O_3$ 付着が多く、かつ、浸漬ノズル内壁面に凝固・付着した地金も多い状態を「付着有り」（符号：×で表示）と判断し、この中間の状態を「若干付着」（符号：△で表示）とした。表4に、用いた金属ガス、電気抵抗炉の温度、 $Al_2O_3$ 付着厚みの測定結果、および評価結果を示す。

表 4

No.	金属ガス種	電気抵抗炉 加熱温度 (°C)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 付着厚み (mm)	評価
42	Mg	1000	5	○
43	Mg	900	15	△
44	Mg	1100	4	○
45	Ca	1000	5	○
46	Mn	1300	5	○
47	Ce	1000	3.5	○
48	—	—	25	×

表 4 から明らかなように、金属ガスを導入しない従来の鑄造方法（No. 48）の場合には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>付着が多く、評価は「付着あり」であったが、Mg ガス、Ca ガス、Mn ガス、Ce ガスを浸漬ノズル内壁面から吐出した場合には、従来の鑄造方法の場合に比べて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>付着量を抑えることができた。Mg を用いた中では、電気抵抗炉の温度を 900℃とした 43 では評価が「若干付着」であったが、1000℃以上とした No. 42, 44 では、評価は全て「付着なし」であった。

#### （実施例 6）

図 6 に示す一体型形式の浸漬ノズル、図 7 に示す内挿型形式の浸漬ノズル、および、図 8 に示す複層型形式の浸漬ノズルを用い、図 2 に示す連続鑄造設備によりアルミキルド溶鋼を連続鑄造した。ここでは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—黒鉛質耐火物材料に、金属 Mg 粉末、金属 Ca 粉末、金属 Mn、金属 Ce 粉末を混合・分散させた耐火物を用いた。金属粉末の大きさは 0.1～3mm を基準とし、また、金属粉末の配合比率は 5mass % を基準とした。ただし、金属 Mg 粉末の場合には、粉末の大きさおよび配合比率を変更した試験も実施した。内挿型の浸漬ノズルの母材

耐火物は、 $Al_2O_3$ -黒鉛質耐火物とした。比較のために、 $Al_2O_3$ -黒鉛質耐火物材料で構成された従来の浸漬ノズルを用いた鑄造も実施した。

鑄造条件は、300トン/ヒートを6ヒート連続して鑄造後、使用後の浸漬ノズルを回収して吐出孔から20mm上方の内壁表面に付着した付着層厚みを測定した。鑄造鋼種は低炭素アルミキルド鋼（C：0.04～0.05mass%、Si：tr、Mn：0.1～0.2mass%、Al：0.03～0.04mass%）であり、スラブ幅は950～1200mmの範囲であった。鑄片引き抜き速度は2.2～2.8m/minであった。

付着物の評価は、 $Al_2O_3$ 付着が非常に少なく、かつ、浸漬ノズル内壁面に凝固・付着した地金が全く観察されない状態を「付着無し」（符号：○で表示）と判断し、一方、 $Al_2O_3$ 付着が多く、かつ、浸漬ノズル内壁面に凝固・付着した地金も多い状態を「付着有り」（符号：×で表示）と判断し、この中間の状態を「若干付着」（符号：△で表示）とした。表5に、用いた浸漬ノズルの型式、金属種、金属粉末の大きさ、金属粉末の配合比率、 $Al_2O_3$ 付着厚みの測定結果、評価結果、および使用後の浸漬ノズル状況を示す。

表 5

No.	ノズル型式	金属種	金属粉 大きさ (mm)	金属粉 配合比率 (mass%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 付着厚み (mm)	評価	ノズル状況
49	一体型	Mg	0.1~3	5	4	○	
50	内挿型	Mg	0.1~3	5	5.5	○	
51	複層型	Mg	0.1~3	5	6.5	○	
52	一体型	Mg	1~5	5	6	○	剥離あり
53	一体型	Mg	0.01~1	5	15	△	持続性小
54	内挿型	Mg	0.1~3	2	16	△	持続性小
55	内挿型	Mg	0.1~3	3	10	○	
56	内挿型	Mg	0.1~3	10	5	○	
57	内挿型	Mg	0.1~3	15	5	○	剥離あり
58	内挿型	Ca	0.1~3	5	<5	○	
59	内挿型	Mn	0.1~3	5	6	○	
60	内挿型	Ce	0.1~3	5	<5	○	
61	従来型	—	—	—	23	×	付着大

表 5 から明らかなように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-黒鉛質耐火物材料に、金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn粉末、金属Ce粉末を混合・分散させた耐火物を浸漬ノズルに用いた場合には、従来の浸漬ノズルを使用した場合（No. 61）に比べて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>付着量を抑えることができた。そして、特に、金属粉末の大きさを0.1~3mmとするとともに、金属粉末を3~10mass%さらには5~10mass%配合した場合には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>付着が非常に少なく、かつ浸漬ノズル内壁表面に凝固・付着した地金も全く観察されなかった。3mm以上の金属粉末を配合した場合（No. 52）、および、金属粉末を10mass%を超えて配合した場合（No. 57）には、使用後の浸漬ノズルに若干剥離が見られ、耐用性が多少劣化することが確認された。また、微細な金属粉末を配合した場合（No. 53）では、金属粉末が鑄造の初期から中期にかけてガス化してしまい、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>付着を防止する効果の持続性が小さかった。一方、金属粉末の配合比率が

少ない場合（No. 54）では、発生するガス量が少なく $Al_2O_3$ 付着防止効果が小さかった。

本発明によれば、浸漬ノズルの内壁面部分において溶鋼のS濃度を低下させることができるので浸漬ノズル内壁面での $Al_2O_3$ 付着層の成長を抑制することができ、 $Al_2O_3$ による浸漬ノズルの閉塞を防止することが可能となる。その結果、鑄造可能時間を飛躍的に延長させることができると同時に、浸漬ノズル内壁から剥離する粗大化した $Al_2O_3$ に起因する鑄片の大型介在物性の欠陥、並びに、浸漬ノズルの閉塞による鑄型内容鋼の偏流に起因するモールドパウダー性の欠陥を大幅に削減することができ、工業上有益な効果がもたらされる。

## 請求の範囲

1. 鋳型内に溶鋼を供給する連続鋳造用浸漬ノズルであって、少なくともその一部分が脱硫能を有する耐火物からなることを特徴とする、鋼の連続鋳造用浸漬ノズル。
2. 前記脱硫能を有する耐火物は、溶鋼と接触するノズル内孔部に配置されていることを特徴とする請求の範囲1に記載の鋼の連続鋳造用浸漬ノズル。
3. 鋳型内に溶鋼を供給する連続鋳造用浸漬ノズルであって、アルカリ土類金属を含む酸化物を含有する耐火物材料に、前記酸化物を還元する成分を配合した耐火物で少なくともその一部分が構成されることを特徴とする鋼の連続鋳造用浸漬ノズル。
4. 前記アルカリ土類金属を含む酸化物はMgOを主体とし、前記酸化物を還元する成分は、金属Al、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caからなる群から選択された1種または2種以上であることを特徴とする請求の範囲3に記載の鋼の連続鋳造用浸漬ノズル。
5. 前記耐火物中のMgOの配合比率が5～75mass%であり、金属Al、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caからなる群から選択された1種または2種以上の配合比率が15mass%以下であることを特徴とする請求の範囲4に記載の鋼の連続鋳造用浸漬ノズル。
6. 前記耐火物は、さらに炭素を含むことを特徴とする請求の範囲4または請求の範囲5に記載の鋼の連続鋳造用浸漬ノズル。
7. 前記耐火物中の金属Al、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caからなる群から選択された1種または2種以上の配合比率が15mass%以下であり、

MgOの配合比率が5～75mass%であり、炭素の配合比率が40mass%以下であることを特徴とする請求の範囲6に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

8. 前記アルカリ土類を含む酸化物はCaOを含有することを特徴とする請求の範囲4から請求の範囲7のいずれか一つに記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

9. 前記耐火物中のCaOの含有量が5mass%以下であることを特徴とする請求の範囲8に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

10. 鑄型内に溶鋼を供給する連続铸造用浸漬ノズルであって、MgOを含有する耐火物材料に、金属Alを配合した耐火物で少なくともその一部分が構成されることを特徴とする鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

11. 前記耐火物中のMgOの配合比率が5～75mass%であり、金属Alの配合比率が1～15mass%であることを特徴とする請求の範囲10に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

12. 前記耐火物中の金属Alの配合比率が2～15mass%であることを特徴とする請求の範囲11に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

13. 前記耐火物中の金属Alの配合比率が5～10mass%であることを特徴とする請求の範囲12に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

14. 前記耐火物は、さらに炭素を含むことを特徴とする請求の範囲10から請求の範囲13のいずれか一つに記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

15. 前記耐火物中の炭素の配合比率が40mass%以下であることを特徴とする請求の範囲14に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。



16. 前記耐火物材料は、さらにCaOを含有することを特徴とする請求の範囲10から請求の範囲15のいずれか一つに記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

17. 前記耐火物中のCaOの含有量が5mass%以下であることを特徴とする、請求の範囲16に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

18. 前記耐火物材料は、さらに、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ からなる群から選択された1種または2種以上を含有することを特徴とする請求の範囲3から請求の範囲17のいずれか一つに記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

19. 鑄型内に溶鋼を供給する連続铸造用浸漬ノズルであって、スピネル( $MgO \cdot Al_2O_3$ )を含有する耐火物材料に、金属Al、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caからなる群から選択された1種または2種以上を配合した耐火物で少なくともその一部分が構成されることを特徴とする鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

20. 前記耐火物中のスピネル( $MgO \cdot Al_2O_3$ )の配合比率が20～99mass%であり、金属Al、金属Ti、金属Zr、金属Ce、金属Caからなる群から選択された1種または2種以上の配合比率が15mass%以下であることを特徴とする請求の範囲19に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

21. 前記耐火物は、さらに炭素を含むことを特徴とする請求の範囲19または請求の範囲20に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

22. 前記耐火物中の炭素の配合比率が40mass%以下であることを特徴とする請求の範囲21に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

23. 前記耐火物材料は、さらにCaOを含有することを特徴とする請求の範囲19から請求の範囲22のいずれか一つに記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

24. 前記耐火物中のCaOの含有量が5mass%以下であることを特徴とする、請求の範囲23に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

25. 前記耐火物材料は、さらに、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>からなる群から選択された1種または2種以上を含有することを特徴とする請求の範囲19から請求の範囲24のいずれか一つに記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

26. 前記耐火物は、溶鋼と接触するノズル内孔部に配置されていることを特徴とする請求の範囲3から請求の範囲25のいずれか一つに記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

27. 前記耐火物は脱硫能を有することを特徴とする請求の範囲3から請求の範囲26のいずれか一つに記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

28. 請求の範囲1から請求の範囲27のいずれかに記載の耐火物と、その耐火物を支持する支持用耐火物とを有することを特徴とする鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

29. 铸型内に溶鋼を供給する連続铸造用浸漬ノズルであって、溶鋼通流孔を有し、その内壁表面から脱硫能を有するガスを吐出可能に構成され、吐出された前記脱硫能を有するガスによって、前記溶鋼通流孔を通流する溶鋼のうち前記内壁表面部分に存在するものが脱硫されることを特徴とする鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

30. 前記脱硫能を有するガスは、Mgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスのうちの1種以上であることを特徴とする請求の範囲29に記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズル。

3 1. 鋳型内に溶鋼を供給する連続鋳造用浸漬ノズルであって、溶鋼通流孔を有し、その内壁表面からMgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスのうちの1種以上を吐出可能に構成され、前記溶鋼通流孔を通流する溶鋼に向けて前記ガスが吐出されることを特徴とする鋼の連続鋳造用ノズル。

3 2. 鋳型内に溶鋼を供給する連続鋳造用浸漬ノズルであって、溶鋼通流孔を有し、脱硫能を有する金属粉末と耐火物材料とで構成され、溶鋼の熱により前記金属粉末から発生した脱硫能を有するガスによって、前記溶鋼通流孔を通流する溶鋼のうち前記内壁表面部分に存在するものが脱硫されることを特徴とする鋼の連続鋳造用浸漬ノズル。

3 3. 前記脱硫能を有する金属粉末は、金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn粉末、金属Ce粉末のうちの1種以上であり、溶鋼の熱により、Mgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスのうちの1種以上が発生することを特徴とする請求の範囲3 2に記載の鋼の連続鋳造用浸漬ノズル。

3 4. 鋳型内に溶鋼を供給する連続鋳造用浸漬ノズルであって、溶鋼通流孔を有し、金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn粉末、金属Ce粉末のうちの1種以上からなる金属粉末と耐火物材料とで構成され、溶鋼の熱により前記金属粉末から発生したMgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスのうちの1種以上が前記溶鋼通流孔を通流する溶鋼に供給されることを特徴とする連続鋳造用浸漬ノズル。

3 5. 前記金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn粉末、金属Ce粉末の粒子の大きさは、0.1～3mmであり、浸漬ノズルにおける金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn粉末、金属Ce粉末のうちの1種以上の配合比率は3～10mass%であることを特徴とする請求の範囲3 3または請求の範囲3 4に記載の鋼の連続鋳造用浸漬ノズル。

36. 請求の範囲1から請求の範囲35のいずれかに記載の鋼の連続铸造用浸漬ノズルを用いて鑄型内に溶鋼を供給して連続铸造することを特徴とする鋼の連続铸造方法。

37. 前記浸漬ノズルの溶鋼通流孔を流下する溶鋼にArガスを吹き込まずに溶鋼を鑄型内に注入することを特徴とする請求の範囲36に記載の鋼の連続铸造方法。

38. 前記溶鋼がCaを添加しないAlキルド鋼である場合に、前記浸漬ノズルへのArガス吹き込み量を3NL/min以下(0を含む)として連続铸造することを特徴とする請求の範囲36に記載の鋼の連続铸造方法。

39. 浸漬ノズルを用いて鑄型内に溶鋼を供給して連続铸造する鋼の連続铸造方法であって、脱硫能を有するガスを浸漬ノズル内に導入して浸漬ノズル内壁表面から浸漬ノズルの溶鋼通流孔へ吐出させ、これにより前記浸漬ノズルの溶鋼通流孔を通過する溶鋼のうち前記浸漬ノズルの内壁表面部分に存在するものを脱硫することを特徴とする鋼の連続铸造方法。

40. 前記脱硫能を有するガスは、Mgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスのうちの1種以上であることを特徴とする請求の範囲39に記載の鋼の連続铸造方法。

41. 浸漬ノズルを用いて鑄型内に溶鋼を供給して連続铸造する鋼の連続铸造方法であって、Mgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスのうちの1種以上浸漬ノズル内に導入して浸漬ノズル内壁表面から浸漬ノズルの溶鋼通流孔へ吐出させ、溶鋼通流孔を通過する溶鋼に供給することを特徴とする鋼の連続铸造方法。

42. 浸漬ノズルを用いて鑄型内に溶鋼を供給して連続铸造する鋼の連続铸造方法であって、前記浸漬ノズルを脱硫能を有する金属粉末と耐火物材料とで構成し、

溶鋼の熱により前記金属粉末から発生した脱硫能を有するガスにより前記浸漬ノズルの溶鋼通流孔を通流する溶鋼のうち前記浸漬ノズルの内壁表面部分に存在するものを脱硫することを特徴とする鋼の連続製造方法。

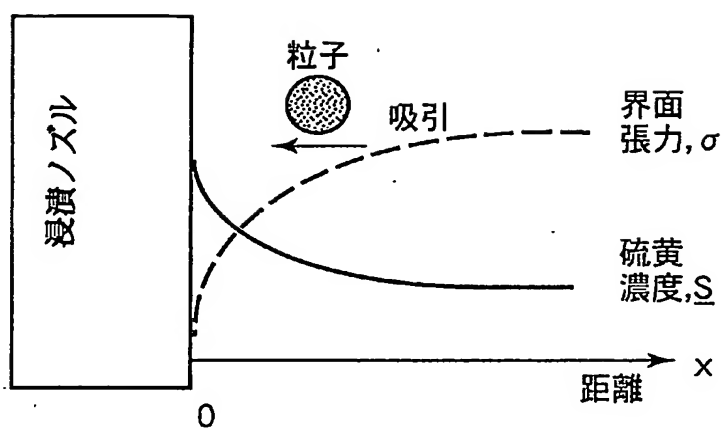
43. 前記脱硫能を有する金属粉末は、金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn粉末、金属Ce粉末のうちの1種以上であり、溶鋼の熱により、Mgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスのうちの1種以上が発生することを特徴とする請求の範囲42に記載の鋼の連続製造方法。

44. 浸漬ノズルを用いて鋳型内に溶鋼を供給して連続製造する鋼の連続製造方法であって、前記浸漬ノズルを金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn粉末、金属Ce粉末のうちの1種以上からなる金属粉末と耐火物材料とで構成し、溶鋼の熱により前記金属粉末から発生したMgガス、Caガス、Mnガス、Ceガスのうちの1種以上を溶鋼通流孔へ吐出させ、溶鋼通流孔を通流する溶鋼に供給することを特徴とする鋼の連続製造方法。

45. 前記金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn粉末、金属Ce粉末の粒子の大きさは、0.1～3mmであり、浸漬ノズルにおける金属Mg粉末、金属Ca粉末、金属Mn粉末、金属Ce粉末のうちの1種以上の配合比率は3～10mass%であることを特徴とする請求の範囲43または請求の範囲44に記載の鋼の連続製造方法。

図 1

(a)



(b)

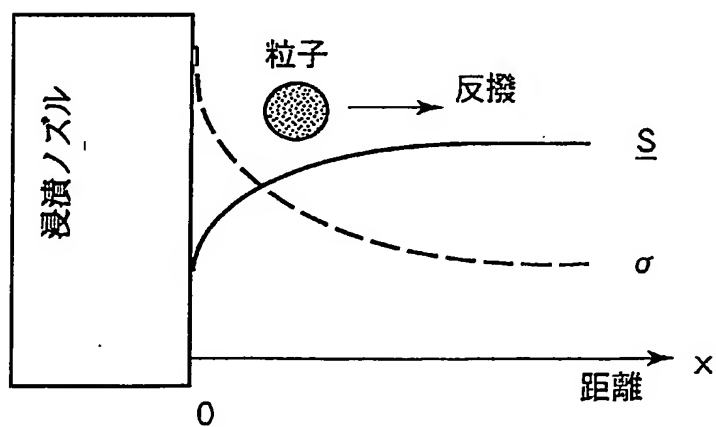


图 2

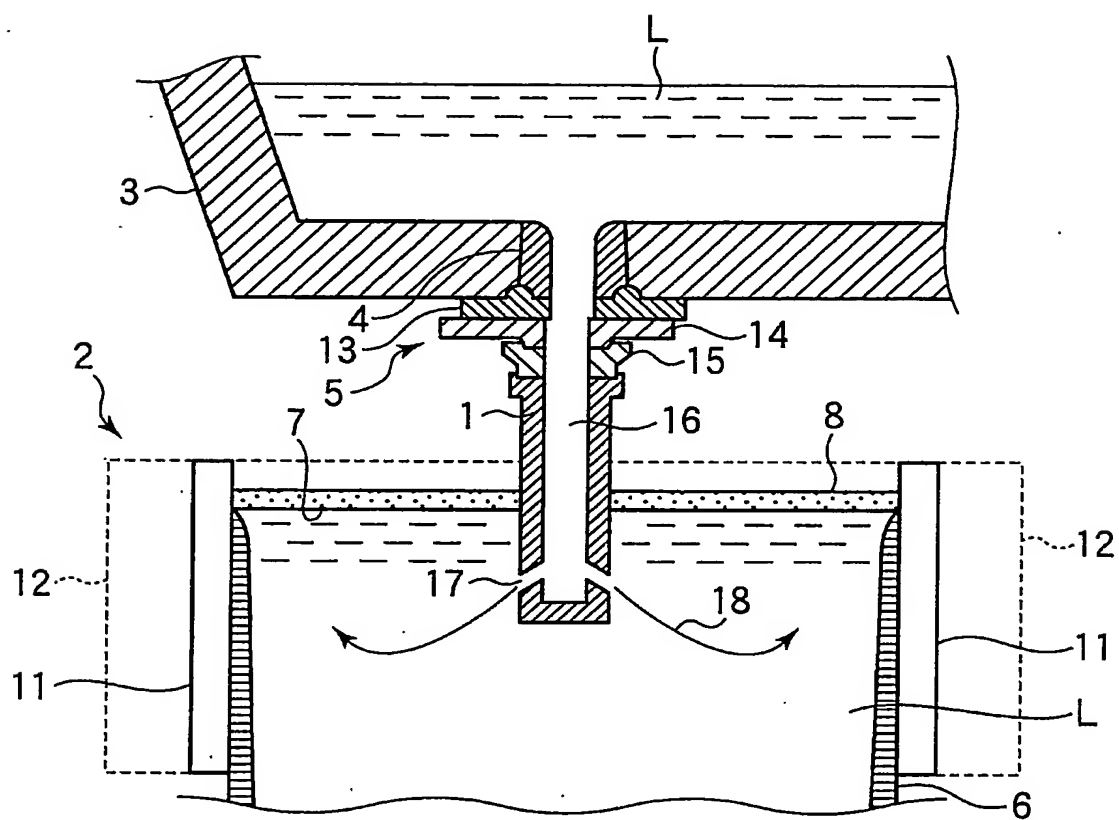
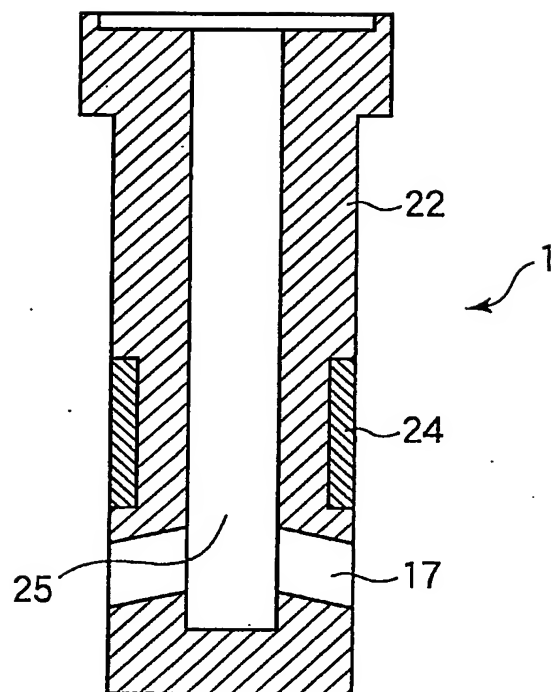


図 3

(a)



(b)

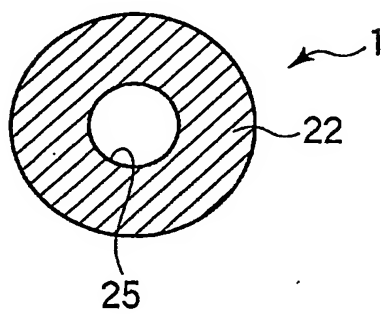
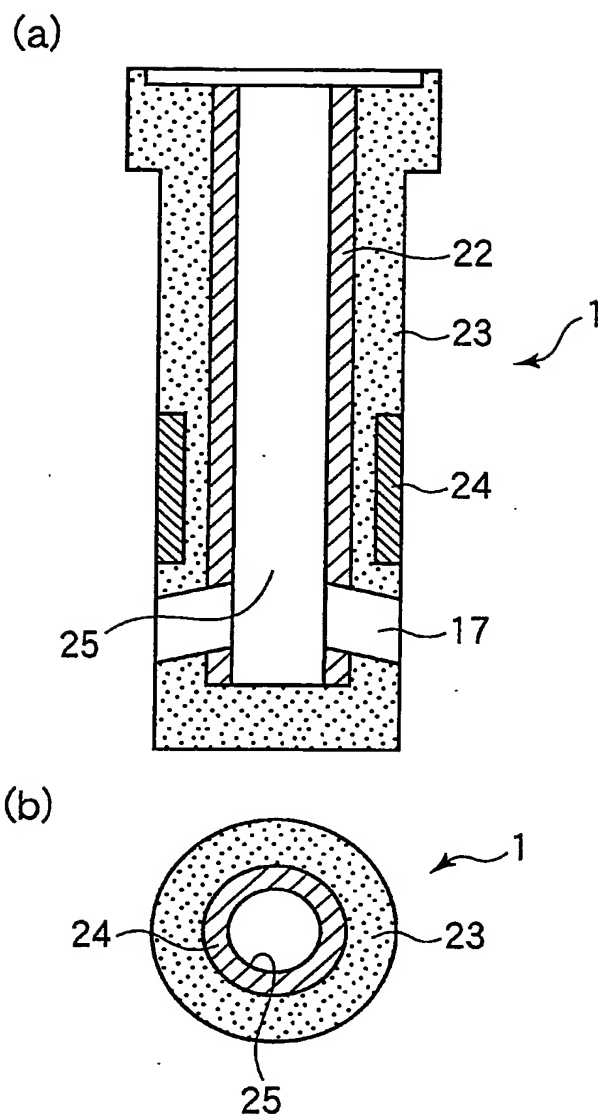




図 4



5/7

図 5

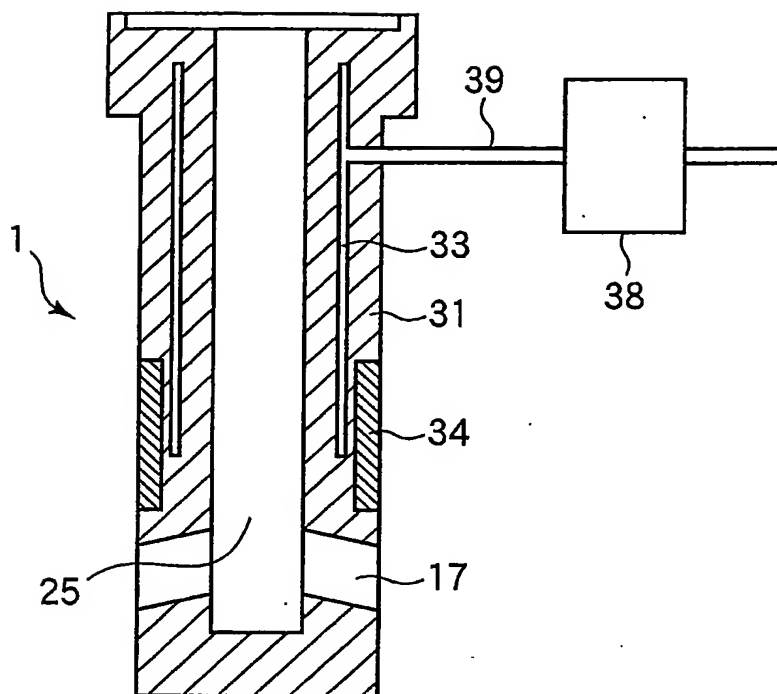
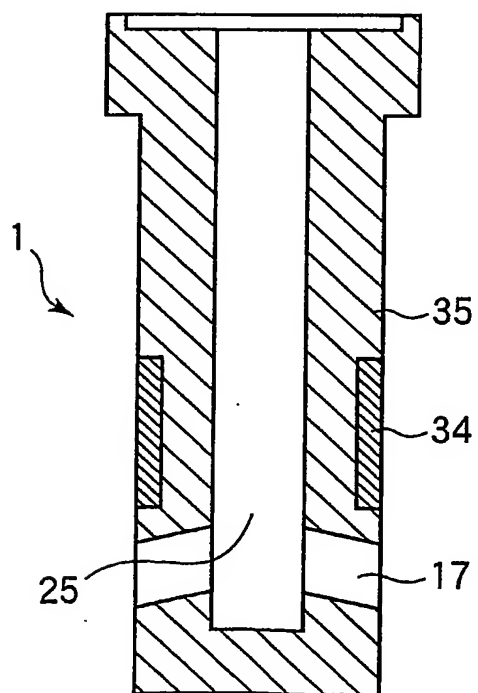


図 6



6/7

図 7

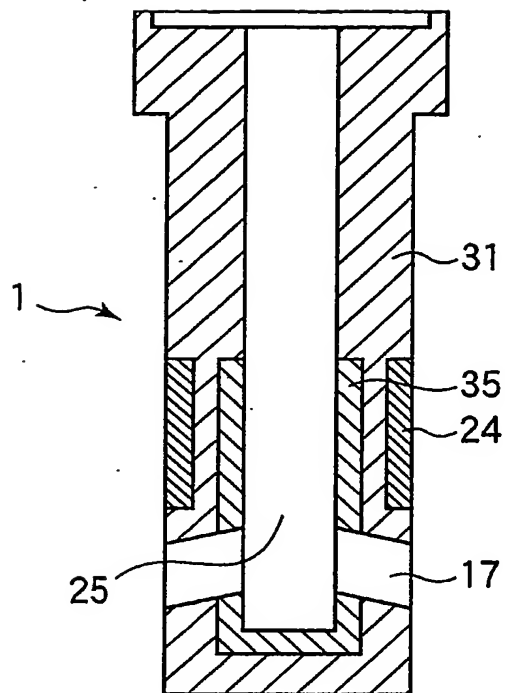


図 8

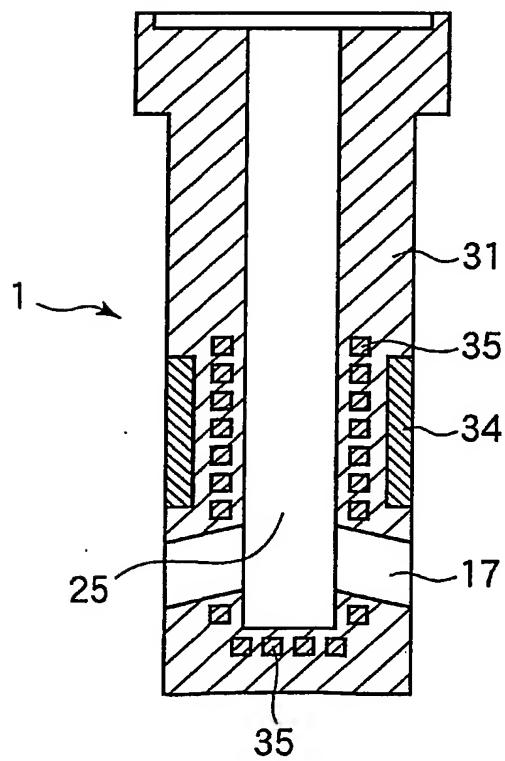
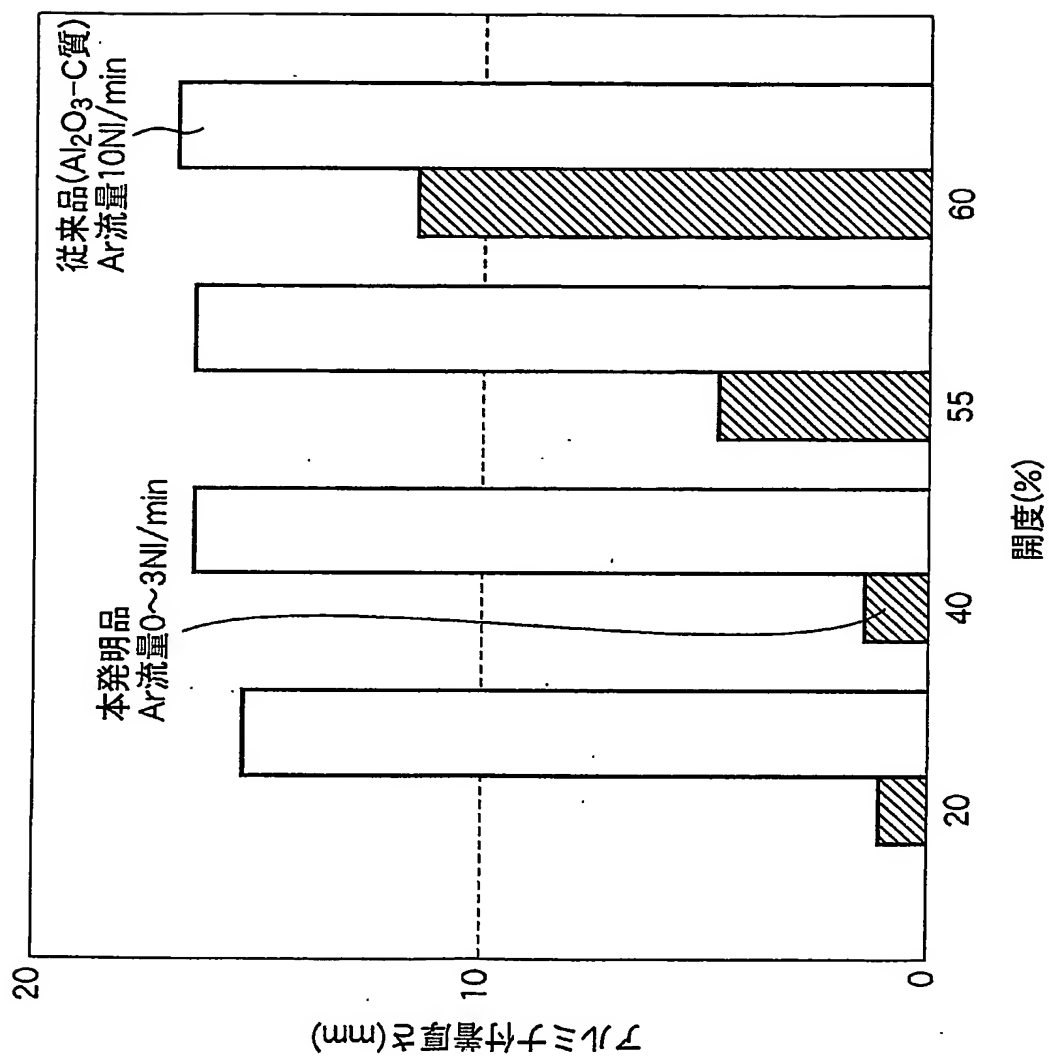


図 9



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/00710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> B22D11/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> B22D11/10, B22D41/54, C04B35/043Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1036614 A1 (SHINAGAWA REFRACTORIES CO., LTD.), 20 September, 2000 (20.09.00), Claims; Par. Nos. [0031] to [0041], [0081] to [0088] & JP 2000-263200 A & US 6279790 B1 & AU 200022387 A	1-28, 32-38, 42-45
X	JP 57-56377 A (Harima Taika Renga Kabushiki Kaisha), 03 April, 1982 (03.04.82), Claims; page 2, upper left column, line 18 to upper right column, line 6; lower left column, line 19 to page 3, upper left column, line 9 (Family: none)	1-3, 26-28, 36, 37

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 March, 2003 (13.03.03)Date of mailing of the international search report  
25 March, 2003 (25.03.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/00710

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-281393 A (Nippon Steel Corp.), 29 October, 1996 (29.10.96), Claims; Par. Nos. [0008] to [0015] (Family: none)	29-31, 36, 37, 39-41
A	JP 5-105506 A (Shinagawa Refractories Co., Ltd.), 27 April, 1993 (27.04.93), Full text (Family: none)	1-45
P,X	JP 2003-10949 A (Nippon Steel Corp.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims; Par. Nos. [0011] to [0022] (Family: none)	3-7, 10-15, 18-22, 25-28, 36

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B 2 2 D 1 1 / 1 0

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B 2 2 D 1 1 / 1 0, B 2 2 D 4 1 / 5 4; C 0 4 B 3 5 / 0 4 3

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1 0 3 6 6 1 4 A 1 (SHINAGAWA REFRACTORIES CO., LTD.) 2000. 09. 20, 特許請求の範囲, [0031] - [0041], [0081] - [0088] & JP 2000 - 263200 A & US 6279790 B1 & AU 200022387 A	1-28, 32-38, 42-45
X	JP 57-56377 A (播磨耐火煉瓦株式会社) 1982. 04. 03, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第18行-第2頁右上欄第6行, 第2頁左下欄第19行-第3頁左上欄第9行 (ファミリーなし)	1-3, 26-28, 36, 37

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 03. 03

国際調査報告の発送日

25.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

金 公彦

4E

8925

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 8-281393 A (新日本製鐵株式会社) 1996. 10. 29, 【特許請求の範囲】; 【0008】 - 【0015】 (ファミリーなし)	29-31, 36, 37, 39-41
A	J P 5-105506 A (品川白煉瓦株式会社) 1993. 04. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-45
PX	J P 2003-10949 A (新日本製鐵株式会社) 2003. 01. 15, 【特許請求の範囲】; 【0011】 - 【0022】 (ファミリーなし)	3-7, 10-15, 18, -22, 25-28, 36